

Leggi di scala in processi diffusivi di materiali glass formers di alto e basso peso molecolare: studi di risonanza di spin elettronico.

L. Andreozzi

Dipartimento di Fisica dell'Università, Piazza Torricelli 2, 56126 Pisa

E-mail andreozz@ipifidpt.difi.unipi.it

Introduzione

I processi diffusivi di molecole sonda in liquidi semplici sono descrivibili in termini di moto *browniano*, e dalle leggi *Debye Stokes* per la traslazione e *Debye Stokes Einstein* per la rotazione. Tali leggi connettono in maniera semplice le proprietà macroscopiche con quelle microscopiche del sistema di interesse. Il moto diffusivo di molecole sonda in matrici solide è dominato da processi di *hopping*.

Se tuttavia l'interesse è rivolto a situazioni intermedie, come quelle che si possono incontrare in liquidi di elevata viscosità, la rappresentazione dei processi diffusivi diventa carente. D'altra parte, malgrado un notevole sforzo sia teorico che sperimentale volto alla comprensione del fenomeno del sottoraffreddamento e dello stato vetroso, una descrizione soddisfacente è tuttora mancante.

Questo studio presenta una caratterizzazione della dinamica rotazionale. Mentre nei liquidi semplici esiste un'unica scala temporale microscopica τ , $\tau \propto \eta$ (η viscosità di shear), nei liquidi complessi vi è una gerarchia di scale temporali. In questo seminario sarà mostrato che il rilassamento rotazionale di sonde in materiali polimerici e di elevata viscosità presenta gerarchie di scale temporali rappresentabili con leggi di scala $\tau \propto (\eta/T)^\xi$, con $\xi \leq 1$.

Lo studio della dinamica rotazionale è stato effettuato mediante spettroscopie di risonanza magnetica elettronica lineare e non lineare il cui uso congiunto consente di avere informazioni sull'andamento a tempi brevi e tempi lunghi del decadimento della correlazione rotazionale.

Per utilità del lettore in appendice A sono descritti i materiali glass formers e le sonde molecolari.

1-Le leggi di Debye Stokes e di Debye Stokes Einstein

La relazione tra viscosità η del fluido e coefficiente di diffusione D di una particella browniana immersa nel fluido stesso è espressa dalle relazioni di *Debye-Stokes (DS)* per la diffusione traslazionale

$$D_t = k_B T / 6 \pi \eta r \quad [1]$$

e *Debye-Stokes-Einstein (DSE)* per la diffusione rotazionale

$$D_r = k_B T / 8 \pi \eta r^3 \quad [2]$$

secondo le quali sia il coefficiente di diffusione traslazionale D_t che il rotazionale D_r sono proporzionali all'inverso della viscosità η (r è il raggio della particella).

Le equazioni [1] e [2] sono derivate (1), (3) a partire dall'idrodinamica classica. L'espressione dell'intensità della forza che agisce in direzione del moto traslazionale sulla particella sferica di raggio r che si muove con velocità \bar{u} in un fluido incompressibile di viscosità η vale:

$$|\bar{F}| = 4 \pi r \eta |\bar{u}| \quad [3a]$$

se il fluido fluisce senza frizione sulla superficie della sfera (condizioni al contorno di tipo *slip*), e

$$|F| = 6 \pi r \eta |u| \quad [3b]$$

nel caso opposto (condizioni al contorno di tipo *stick*). Queste equazioni mostrano che il mezzo viscoso esercita sulla particella una forza di frizione $\dot{F} = -\gamma \dot{u}$, con un coefficiente di frizione γ proporzionale alla viscosità di taglio η .

D'altra parte il coefficiente di frizione è anche correlato con il coefficiente di diffusione della particella browniana di massa m attraverso la relazione

$$D_T = \frac{k_B T}{\gamma} \quad [4]$$

Le [3] e [4] forniscono la legge di *Debye Stokes* per condizioni al contorno *stick* [1] e *slip* [5] nel caso di particelle sferiche (per particelle non sferiche la forza di resistenza dipende dalla direzione del moto (1)):

$$D_t = k_B T / 6 \pi \eta r \quad [1]$$

$$D_t = k_B T / 4 \pi \eta r \quad [5]$$

Le condizioni di tipo *stick* valgono per particelle browniane, mentre le condizioni *slip* risultano più adeguate nella descrizione diffusiva di oggetti di dimensioni molecolari (4), (5).

La relazione di *Debye Stokes Einstein* [2] può analogamente essere derivata sotto condizioni al contorno di tipo *stick*.

Nel caso di una particella sferica, il coefficiente di frizione per la rotazione con condizioni al contorno *slip* è nullo. Se, invece, la particella rotante è uno sferoide S di equazione $x^2 + y^2 + (1 + \varepsilon) z^2 = R^2$, possono essere definite condizioni al contorno di tipo *slipping* e sono state valutate numericamente in ref. (4) sia per uno sferoide oblato, $\varepsilon = [-1, 0]$, che prolato, $\varepsilon = [0, \quad]$.

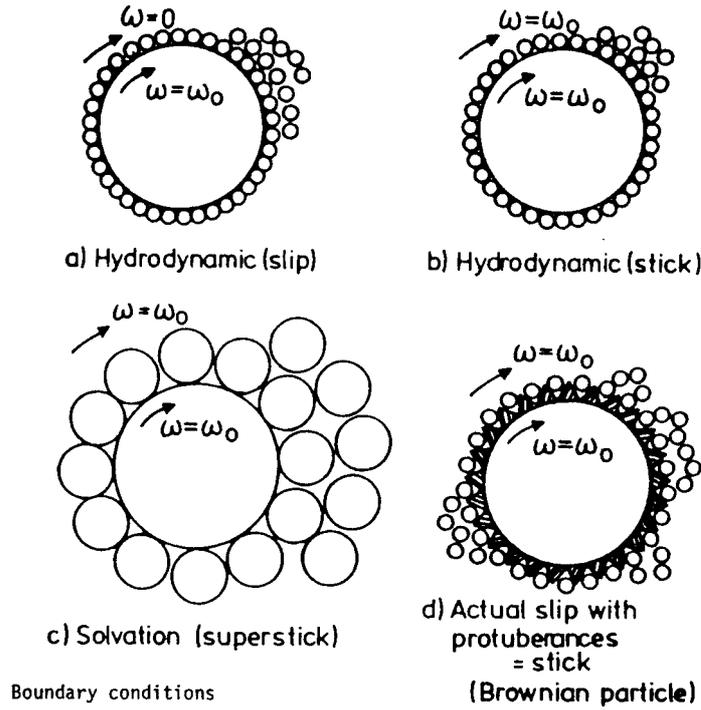


Figura 1 Condizioni al contorno (5).

Le equazioni di DSE possono essere estese al caso di molecole a simmetria cilindrica (6) che presentano coefficienti di diffusione rotazionale parallelo e perpendicolare all'asse di simmetria

$$D_{||} = \frac{k_B T}{8 \eta_{||} k_{||} r_{||}^3} \quad [6a]$$

$$D_{\perp} = \frac{k_B T}{8 \eta_{\perp} k_{\perp} r_{\perp}^3} \quad [6b]$$

con k_i dipendenti dalle condizioni al contorno, e

$$k_{||} = \frac{2}{3} \lambda^2 (1 - \lambda^2) \left[1 - (1 - \lambda^2) \lambda^{-1} \ln \left(\frac{1 + \lambda}{1 - \lambda^2} \right) \right]^{-1} \quad [7a]$$

$$k_{\perp} = \frac{2}{3} \lambda^2 (2 - \lambda^2) \left[(1 + \lambda^2) \lambda^{-1} \ln \left(\frac{1 + \lambda}{(1 - \lambda^2)^{1/2}} - 1 \right) \right]^{-1} \quad [7b]$$

$$\text{con } \lambda = \left[1 - \left(k_{\perp} r_{\perp}^3 / k_{||} r_{||}^3 \right)^{2/3} \right]^{1/2}$$

La proporzionalità tra tempi di correlazione, o l'inverso dei coefficienti di diffusione, ed il rapporto η / T è stata ampiamente verificata in liquidi di bassa viscosità, anche in

casi in cui la particella diffondente non è una grossa particella browniana ma è identica alla molecola ospite (7). La figura 2 riporta, come esempio del caso di piccola molecola disciolta in un liquido a bassa viscosità, il calcolo del raggio della molecola d'acqua a partire da misure separate di viscosità e coefficienti di autodiffusione. La validità della equazione di DS è evidenziata dalla costanza del raggio per l'intervallo di temperature considerato.

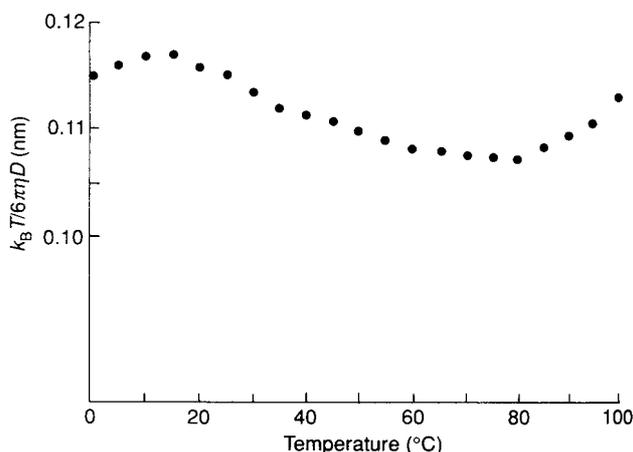


Figura 2 Il raggio della molecola d'acqua a 1 atm di pressione determinato dalla relazione di Stokes utilizzando dati separati di D e η . Questi coefficienti variano di circa un ordine di grandezza da 273 K a 373 K (7).

Nei liquidi sottoraffreddati, siano essi molecolari (8) o polimerici (9b), è stata osservata la crisi della proporzionalità tra gli andamenti in temperatura delle viscosità e quelli dei coefficienti di diffusione.

D'altra parte, la derivazione delle DS e DSE poggia su ipotesi la cui validità è difficilmente sostenibile in liquidi sottoraffreddati. Infatti, il fluido è considerato come un mezzo continuo, descrivibile con l'idrodinamica classica, e si suppone che reagisca istantaneamente, cioè si suppone che la forza di frizione che agisce sulla particella macroscopica al tempo t dipenda dalla velocità della particella allo stesso tempo.

Inoltre, la teoria è sviluppata per particelle browniane la cui dimensione è maggiore di quella delle molecole del fluido che generano una forza fluttuante gaussiana.

Nei liquidi sottoraffreddati non è presente una singola scala temporale, il rilassamento strutturale si disaccoppia progressivamente da quello che avviene su scala molecolare, fino ad arrestarsi nel vetro, dove i rilassamenti sulla scala molecolare sono ancora possibili.

La rottura delle proporzionalità tra rilassamento strutturale e microscopico si manifesta con un disaccoppiamento tra viscosità e coefficienti di diffusione (figura 3)

I dati sperimentali disponibili (10) sembrano suggerire che la rottura delle relazioni di DS e DSE avviene nei pressi della temperatura critica T_c prevista dalla teoria di mode coupling (figura 4).

Tuttavia, il disaccoppiamento tra rilassamento microscopico e macroscopico non è completo. In diversi casi (8a), (9), (10), i risultati degli esperimenti mostrano che vale una forma più generale per le relazioni di DS , con $\xi = 1$:

$$D \sim \eta^{-5/2}$$

[8]

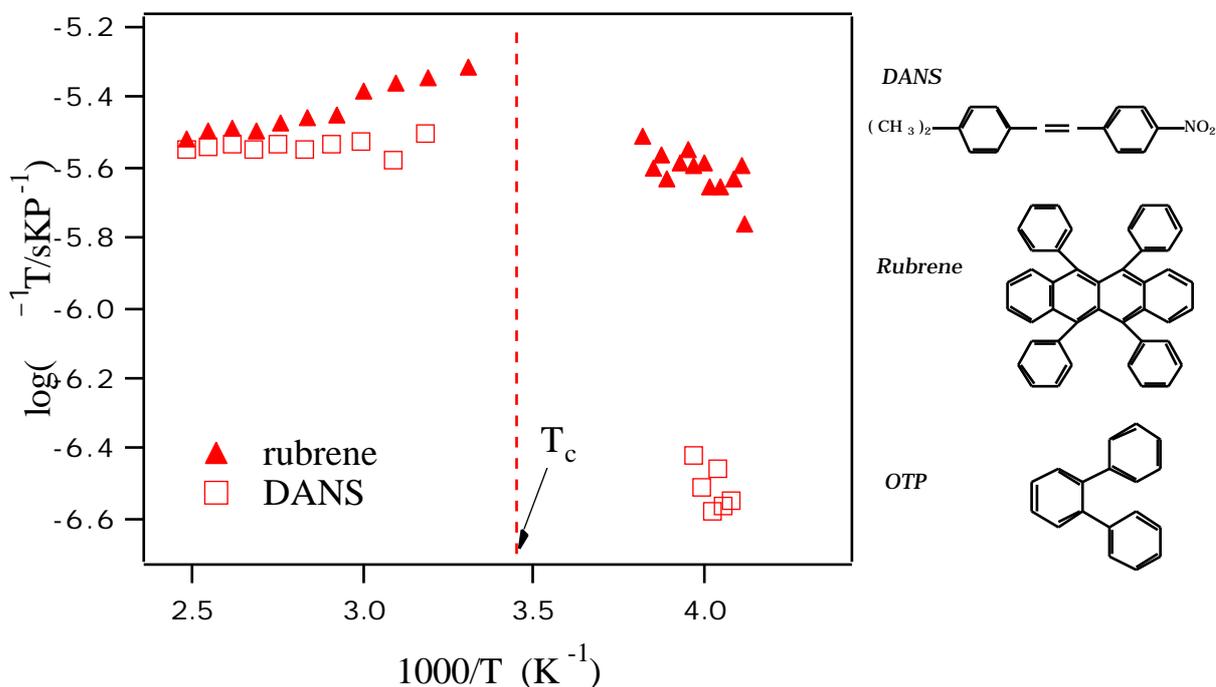


Figura 3 Tempi di correlazione rotazionale ridotti per le sonde *DANS* e *Rubrene* in ortoterfenile. I punti dovrebbero cadere su un'unica retta costante se τ_c avesse la stessa dipendenza in temperatura di η/T . $T_c = 290K$ è la temperatura critica dell'ortoterfenile (8b).

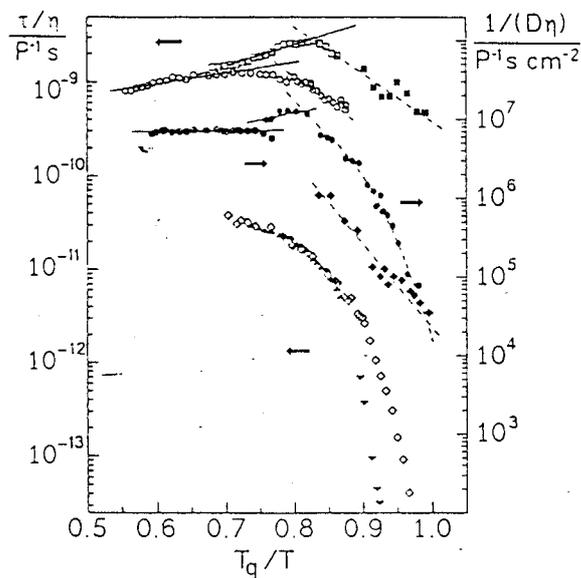


Figura 4 τ/η e $1/D\eta$ in funzione dell'inverso della temperatura ridotta per parecchi liquidi sottoraffreddati. Sulla scala ridotta la transizione avviene nel ristretto intervallo $T_g/T = 0.78-0.83$ che corrisponde a $T/T_g = 1.20-1.28$. La MCT prevede $T_c \sim 1.18 T_g$ (10). T_g è la temperatura di transizione vetrosa.

Nella figura 5, sono mostrati, a titolo di esempio, gli andamenti dei coefficienti di diffusione traslazionali e rotazionali di sonde molecolari in *OTP* ed il coefficiente di autodiffusione della molecola di *OTP* stessa in funzione della viscosità di taglio η (8a). Nella zona di basse viscosità, le leggi di *DS* e *DSE* sono ben verificate, ma al diminuire della temperatura, per viscosità inferiori ad 1 Pa s , i coefficienti di diffusione traslazionali seguono una *DS frazionaria* con $\xi = 0.75$. In questo studio, risulta che il coefficiente di diffusione rotazionale segue sempre la *DSE*.

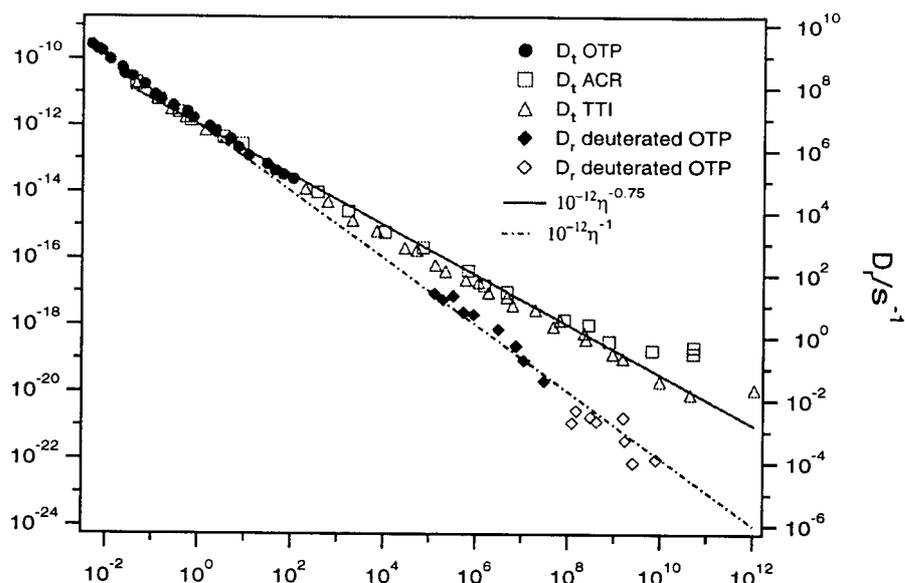


Figura 5 Asse sinistro: diffusione traslazionale della sonda *TTI* (triangoli), *ACR* (quadrati) nell glass former *OTP* e coefficiente di autodiffusione dell'*OTP* in funzione della viscosità. Asse destro: costanti di diffusione rotazionale dell'*OTP* deuterato in funzione della viscosità (8a).

L'interpretazione teorica di questi andamenti osservati sperimentalmente è ancora mancante. Benchè siano stati sviluppati modelli in grado di rendere conto del disaccoppiamento tra rilassamento strutturale e i tempi microscopici del fluido sottoraffreddato, non è stata derivata la sua forma di scala [8].

Lo sviluppo della teoria del volume libero di Vrentas e Duda (9) prevede un esponente frazionario alla legge di *DS* per la diffusione di piccole molecole in matrici polimeriche. Tuttavia non è in grado di spiegare la forma frazionaria trovata per la autodiffusione dell'*OTP*, figura 5, dove la specie ospite e diffondente sono le stesse. D'altra parte, se la molecola diffondente è più grande della molecola del solvente, da questa teoria è previsto un esponente ξ maggiore di 1. Tale risultato non è fisico, poichè in questo caso ci si attende la validità della *DS* (9b per ulteriori commenti).

L'esistenza di regioni del fluido sottoraffreddato con differenti proprietà di trasporto è alla base di modelli di *Tarjus e Kivelson* (11) e di *Stillinger e Hodgdon* (12). Nel primo, è supposto che il disaccoppiamento sia dovuto alla formazione all'interno del fluido di domini correlati, ognuno dei quali caratterizzato da un diverso coefficiente di diffusione. La viscosità osservata risulta proporzionale alla media del tempo di rilassamento strutturale dei vari domini, mentre il coefficiente di diffusione risulta da

una media sulla distribuzione dei domini dei diversi coefficienti di diffusione locali. Il modello non è in grado di prevedere la legge a potenza per la *DS* e predice che per la diffusione rotazionale non si verificano disaccoppiamenti.

Il modello di *Stillinger* e *Hodgdon* è basato sulla presenza di regioni a viscosità ridotta all'interno del fluido sottoraffreddato, e sulla assunzione che i processi diffusivi, permessi ancora nelle regioni di viscosità bassa, risultino bloccati altrove. Il modello è in grado di ottenere una espressione del coefficiente di diffusione che prevede il disaccoppiamento, tuttavia la legge di scala è recuperata solo dopo aver eseguito assunzioni *ad hoc*.

Modelli che affrontano dal punto di vista di variazioni del raggio idrodinamico molecolare la rottura delle relazioni di *Debye Stokes* e *Debye Stokes Einstein* sono individuati da *Zwanzig* e *Harrison* (13) e da *Douglas* (14).

Nel primo caso, l'idrodinamica classica è assunta ancora valida, e gli autori scelgono di scaricare sulle complicate interazioni tra le particelle soluto-solvente del liquido sottoraffreddato la responsabilità del disaccoppiamento osservato. In realtà, questi argomenti non considerano adeguatamente il fatto che la forma frazionaria della *DS* e *DSE* è particolare, e non può essere interpretata come un risultato accidentale di forme specifiche di interazione soluto-solvente.

Il modello di *Douglas* prevede una diminuzione del raggio idrodinamico al diminuire della temperatura consistente con i risultati sperimentali. L'idea di base parte dalla presenza di inomogeneità spaziali congelate nel campione ed assume che nel fluido sottoraffreddato si formino regioni dense in cui la specie diffondente non può penetrare. Il volume occupato dalle regioni dense aumenta al diminuire della temperatura con effetto risultante sull'andamento dei coefficienti di diffusione simile a quello osservato sperimentalmente. Tuttavia, non sono possibili predizioni quantitative con la temperatura poichè non è fornita la dipendenza in temperatura della frazione di volume occupata dalle zone dense.

L'idea per effettuare il test delle legge di *DSE* può essere raffigurata schematicamente nella figura 6.

Sull'asse delle ascisse è riportata la scala di lunghezza dell'esperimento, identificabile approssimativamente con le dimensioni molecolari della particella campione, sull'asse delle ordinate è riportata la viscosità del solvente. La regione di validità della *DSE* è visualizzata con un tratteggio ed è delimitata da una linea che ci immaginiamo connessa con la dimensione delle regioni cooperative o domini presenti nel fluido sottoraffreddato.

Sulla base di questa schematizzazione, particelle di dimensioni molecolari disciolte in un liquido poco viscoso, come quelle per esempio dell'esperimento riportato nella figura 2, sono rappresentate dal punto *A* nella figura 6.

D'altra parte il punto di tipo *B*, pertinente a particelle grandi, disciolte in liquidi molto viscosi, potrebbe essere rappresentato con i risultati relativi alla sonda rubrene di figura 3, in cui non è osservato un disaccoppiamento significativo nella regione di liquido sottoraffreddato.

Una maniera naturale di verificare la validità della *DSE*, secondo il suggerimento della figura 6, è di misurare i valori dei coefficienti di diffusione per sonde di diverse dimensioni ad un valore costante della viscosità del solvente. Partendo da particelle di

grosse dimensioni, ci si aspetta che *DSE* sia verificata fino ad una dimensione critica, al di sotto della quale la *DSE* non vale più.

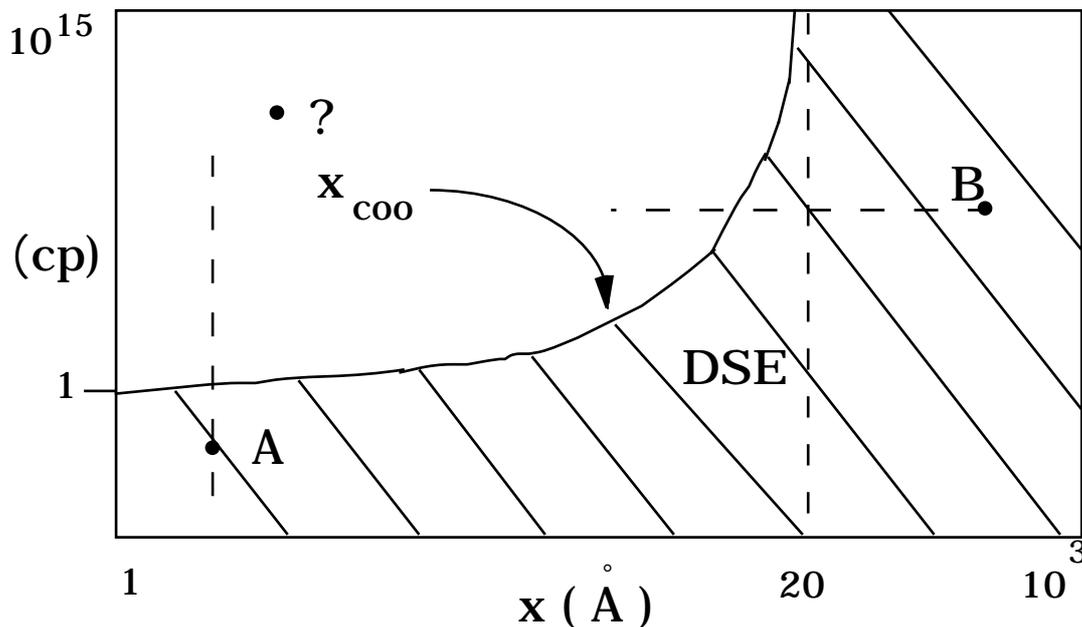


Figura 6 Regione di validità per le *DS* e *DSE*. La linea di confine, che la delimita potrebbe essere connessa con la dimensione delle regioni cooperative presenti nel fluido sottoraffreddato. Il punto di tipo *A*, *B*, ? sono dettagliati nel testo. La linea parallela all'asse delle *x* indica la modalità di verificare le *DS* e *DSE* a viscosità costante del mezzo e a dimensioni variabili delle particelle sonda, mentre la retta parallela all'asse delle *y* esemplifica esperimenti condotti su una sonda di dimensioni intermedie al variare della viscosità del solvente.

Alternativamente, può essere variata la viscosità del solvente e possono essere misurati i coefficienti di diffusione di una particella di dimensioni intermedie. Ci si aspetta un passaggio tra i due regimi quando la viscosità è tale che la dimensione della sonda è dell'ordine della scala di lunghezza cooperativa del solvente.

Un esempio dalla letteratura per questo tipo di esperimento è fornito dalle misure relative alla diffusione rotazionale della sonda *DANS* disciolta nel *glass former ortoterfenile* (vedi figura 3), per la quale, nel regime di profondo sottoraffreddamento, si osserva un disaccoppiamento di circa un ordine di grandezza.

La validità della *DSE* è stata sondata in liquidi sottoraffreddati in relazione alla viscosità ed alla dimensione della sonda secondo l'immagine appena fornita. In particolare, per due diversi *glass formers* l'uno molecolare, l'altro polimerico, sono state effettuate misure di diffusione rotazionale al variare della viscosità per una sonda di simmetria e dimensione analoga a quella della unità molecolare o monomerica del solvente e per una sonda molto differente sia per simmetria che per dimensione.

La dinamica rotazionale è stata caratterizzata con le spettroscopie *ESR lineare* e *non lineare LODSR*.

2 - Le spettroscopie di risonanza magnetica elettronica

Una panoramica delle interazioni, dei regimi di moto, delle modalità di simulazione, delle informazioni che possono essere estratte da uno spettro *ESR* è riportata negli appunti *Spettroscopie ESR in liquidi* di L. Andreozzi. Di seguito sono molto brevemente illustrate le proprietà spettroscopiche di interesse.

In un esperimento *ESR*, il sistema di spin di Hamiltoniana H_A , interagisce, attraverso una Hamiltoniana di interazione, H_{AB} , con i gradi di libertà rotazionali del bagno termico. Il meccanismo di rilassamento procede attraverso la modulazione, da parte dei gradi di libertà reticolari, dei campi magnetici di H_{AB} che nascono dalle anisotropie magnetiche del sistema di spin. Lo spettro di potenza dei campi magnetici fluttuanti, definito come la trasformata di *Fourier* della funzione di correlazione rotazionale, determina gli aspetti particolari dello spettro di assorbimento da cui, in linea di principio, possono essere estratte informazioni sulla dinamica molecolare (15), (16).

Il processo di modulazione pilotato dal bagno termico fa sì che il sistema rilassi all'equilibrio con tempi caratteristici. Possono essere identificati due canali di rilassamento: un canale, che produce il rilassamento di fase, specificato dal tempo macroscopico T_2 , chiamato *tempo di rilassamento trasversale*, ed un canale che implica un netto scambio di energia tra i gradi di libertà del reticolo e del sistema di spin. Quest'ultimo, specificato dal *tempo di rilassamento longitudinale* T_1 , garantisce equilibrio termodinamico al sistema di spin alla temperatura del bagno termico.

Per soluzioni diluite di sistemi di spin di tipo nitrossido, caratterizzati da uno spin elettronico $S=1/2$ e uno spin nucleare $I=1$, la Hamiltoniana di spin $H_S=H_A+H_{AB}$ è costituita dal termine Zeeman,

$$H_Z = \beta \bar{S} \bar{g} \bar{B} \quad [9]$$

dove β è il magnetone di Bohr e \bar{B} il campo magnetico statico esterno, dal termine iperfine, interazione dello spin elettronico con quello nucleare

$$H_I = \bar{S} \bar{a} \bar{I} \quad [10]$$

e dalla interazione spin rotazionale dello spin elettronico con il momento angolare rotazionale \bar{J} della molecola:

$$H_{SR} = \bar{S} \bar{C} \bar{J} \quad [11]$$

Il termine Zeeman ed iperfine forniscono contributi sia dipendenti che indipendenti dal tempo, mentre il termine spin rotazionale contribuisce solo alla hamiltoniana di interazione H_{AB} .

Le frequenze di transizione di interesse sono illustrate nello schema di figura 7, dove ω_I è la frequenza di transizione iperfine ed ω_0 quella di Larmor.

Nello spettro di potenza dei campi locali fluttuanti, figura 8, esse costituiscono, insieme alla frequenza zero, relativa alle fluttuazioni lente nella direzione del campo magnetico statico esterno, le frequenze rilevanti per il rilassamento. Le componenti dello spettro di

potenza alla frequenza di Larmor sono dette *non secolari*, quelle a ω_I ed a $\omega=0$, *pseudosecolari* e *secolari* rispettivamente. La componente non secolare è di particolare rilievo nel rilassamento della magnetizzazione longitudinale e determina il valore del T_1 , mentre il decadimento della magnetizzazione trasversale risulta, in regime di moto lento di interesse in fluidi viscosi e sottoraffreddati, sensibile alle altre componenti.

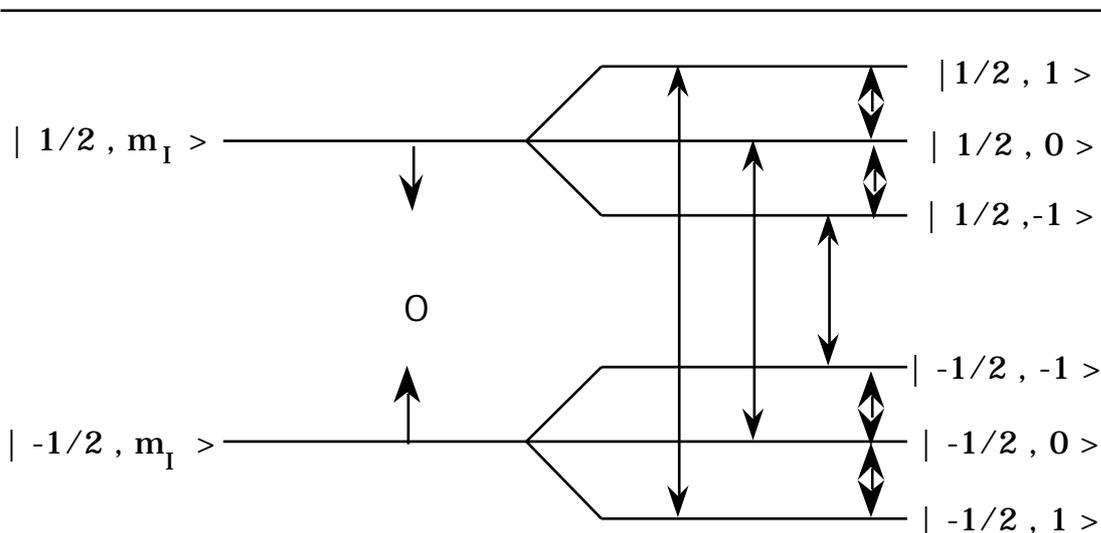


Figura 7 Schema dei livelli e delle transizioni di interesse per un sistema nitrossido.

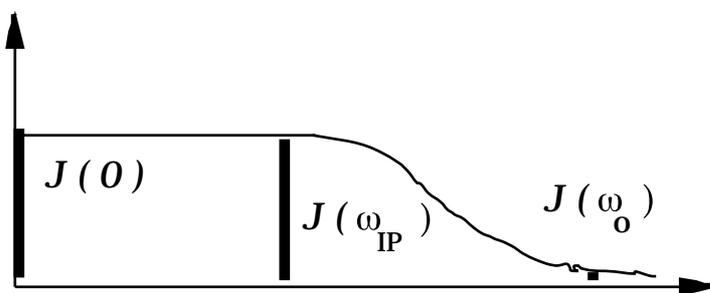


Figura 8 Spettro di potenza e componenti di interesse per il rilassamento di spin in sistemi nitrossidi

Vale la pena richiamare l'attenzione sul fatto che le spettroscopie *ESR lineare* e *LODESR* forniscono informazioni su regioni temporali differenti del decadimento della correlazione rotazionale.

In particolare, la spettroscopia *ESR lineare* è sensibile all'area della funzione di correlazione rotazionale (componente $J(0)$ dello spettro di potenza). Quindi l'informazione estratta dalla spettroscopia *ESR lineare*, interessa nel dominio del tempo, l'andamento della funzione di correlazione a tempi lunghi (15), (16).

D'altra parte, il rilassamento della magnetizzazione longitudinale, cui è sensibile la spettroscopia *LODESR*, è pilotato dalle densità spettrali non secolari (componenti $J(\omega_0)$ dello spettro di potenza), e quindi fornisce informazioni a tempi brevi (dell'ordine di ω_0^{-1}) del decadimento della correlazione riorientazionale (17), (18).

Se la funzione di correlazione decade secondo una legge esponenziale, ci si attende che i valori dei tempi di correlazione estratti dalla spettroscopia *ESR lineare* e *non lineare* coincidano. Nel caso di decadimenti non esponenziali, le due spettroscopie forniscono differenti valori dei tempi di correlazione riorientazionale.

Per esempio, se l'orientazione rilassa secondo un decadimento a due passi, con velocità τ_{slow} e τ_{fast} con $\tau_{slow} \gg \tau_{fast} \gg 1/\omega_0$, e la densità spettrali sono modellizzate come curve alla *Debye*, il tempo di correlazione apparente nella spettroscopia *ESR* è $\tau_{ESR} = \tau_{slow} + \tau_{fast} \sim \tau_{slow}$, mentre nel caso del *LODESR* è $\tau_{LODESR} = 1 / (1/\tau_{slow} + 1/\tau_{fast}) \sim \tau_{fast}$ (19).

3 - Test della legge di Debye Stokes Einstein

Il caso del polimero PA

Un'analisi congiunta delle informazioni dinamiche, ottenute con le spettroscopie di *risonanza magnetica lineare* e *non lineare*, permette, a causa della selettiva sensibilità delle due spettroscopie rispettivamente ai tempi lunghi e brevi del decadimento della funzione di correlazione rotazionale, di sondare il carattere di esponenzialità della funzione di correlazione orientazionale della molecola paramagnetica.

L'aspetto chiave della possibilità di confronto consiste nella esistenza di una finestra temporale comune di valori di tempi microscopici rivelabili, che è limitata superiormente, per quanto riguarda l'*ESR lineare*, dalla insensibilità alla dinamica esibita da tale spettroscopia nel regime di polveri, e, per quanto riguarda il *LODESR*, da limitazioni che solo dipendono dall'apparato strumentale. Allo stato attuale tale limite superiore è individuabile in tempi di correlazione dell'ordine di 10^{-6} s.

- la sonda *colestano*

Nella figura 9 è riportata la dipendenza in temperatura dei tempi microscopici di *spinning* effettivi a tempi lunghi del decadimento della correlazione orientazionale a confronto con il valore dei tempi di correlazione di *spinning* effettivi a tempi brevi per la rotazione della sonda paramagnetica *colestano* in PA sottoraffreddato e vetroso (termogramma 1 di figura A5). Nota che, a causa delle elevata anisotropia rotazionale della sonda *colestano* (dell'ordine di 10 o maggiore), i tempi di riorientazione di *spinning* assumono rilievo maggiore (19).

E' stato utilizzato il modello riorientazionale diffusivo (20) a simmetria assiale, caratterizzato da valori differenti per il coefficiente di diffusione intorno all'asse lungo (*spinning*) $D_{||}$ e dell'asse lungo (*tumbling*) D . In corrispondenza dei coefficienti di diffusione sono stati definiti i tempi di correlazione di *spinning* $\tau_{||}$ e di *tumbling* τ attraverso le relazioni:

$$\tau = \frac{1}{6D}, \tau_{||} = \frac{1}{6D_{||}} \quad [12]$$

I dati mostrano che i valori dei tempi di correlazione ricavati dall'*ESR lineare* e dal

LODESR risultano differenti e separati di circa due ordini di grandezza a significare che il decadimento della funzione di correlazione avviene a velocità molto diverse sulle scale di decadimento brevi e lunghe (21). Esiste quindi una gerarchia di tempi per la dinamica della sonda colestano in PA intorno alla temperatura di transizione vetrosa T_g .

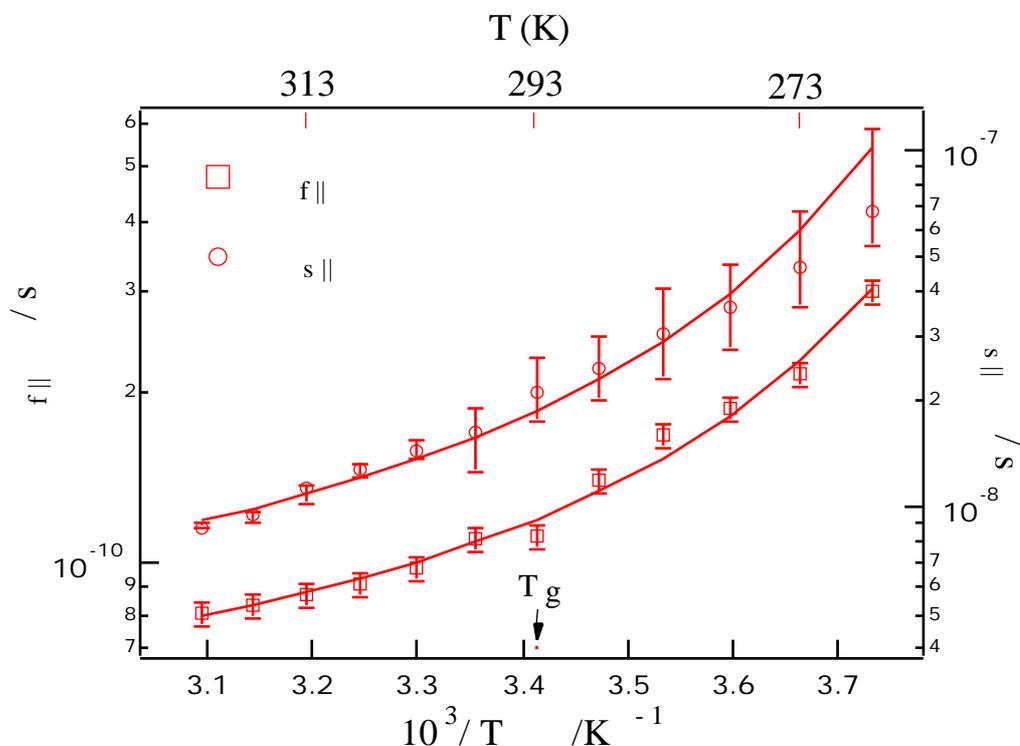


Figura 9 Dipendenza con la temperatura dei tempi di correlazione LODESR ($\tau_{f||}$) ed ESR ($\tau_{s||}$). Campione amorfo (21).

La dinamica microscopica sia lenta che veloce presenta un andamento dei tempi di correlazione senza discontinuità nel passaggio attraverso la temperatura di transizione vetrosa. Tale andamento è ben riprodotto da una legge tipica della viscosità di taglio di molti sistemi in grado di formare vetri (22): la legge di *Vogel Fulcher*

$$\frac{1}{\tau} = \exp\left[-\frac{T_a}{T - T_b}\right] \quad [13]$$

che è usualmente interpretata come un segnale della presenza di rilassamento strutturale cooperativo.

Sulle scale temporali lunghe, i parametri di fit sono $T_a = 111 \pm 4 \text{ K}$ e $T_b = 238 \pm 5 \text{ K}$, e sulle brevi $T_a = 60 \pm 3 \text{ K}$ e $T_b = 238 \pm 5 \text{ K}$. Da notare la coincidenza del valore del parametro T_b . D'altra parte, la dipendenza in temperatura della curva relativa ai dati LODESR è più debole di quella relativa ai dati di ESR lineare, a confermare l'atteso maggior disaccoppiamento sonda-matrice a tempi brevi.

Come ultima osservazione, vale la pena notare come, nella zona di temperature più basse, i valori dei tempi di correlazione effettivi sulla scala lenta della correlazione rotazionale

sono affetti da errori maggiori, evidenziando le difficoltà incontrate dalla spettroscopia lineare quando si vogliono estrarre informazioni dinamiche nei regimi di moto più lenti.

I risultati precedenti consentono di ottenere un test per la stima del grado di non esponenzialità del rilassamento microscopico se si descrive il rilassamento in termini di densità spettrali alla *Cole -Davidson (CD)* (23), la cui parte reale vale:

$$j(\omega) = \frac{1}{5} \frac{\sin[\beta_{CD} \tan^{-1}(\omega \tau_{CD})]}{\omega (1 + (\omega \tau_{CD})^2)^{\beta_{CD}/2}} \quad [14]$$

ed in cui lo stiramento della funzione di rilassamento è descritta dal parametro $0 < \beta_{CD} < 1$. Per $\beta_{CD}=1$ è ottenuta la densità spettrale alla *Debye* (24).

La stima ottenuta di $\beta_{CD} = 0.57$ denota un buon grado di disaccoppiamento dall'esponenzialità.

La verifica della *DSE* è stata effettuata confrontando gli andamenti dinamici microscopici della rotazione molecolare con il comportamento collettivo macroscopico del polimero *PA*, ottenuti con *Analisi Dinamico-Meccanica (DMA)* e presentati nella sezione *Analisi Dinamico-Meccanica in sistemi viscoelastici*, L. Andreozzi.

E' da notare, infatti, che il segnale delle spettroscopie *ESR lineare* e *non lineare* è generato da una somma pesata di contributi a singola particella e non proviene da risposte collettive del sistema, come invece è il caso per la *DMA*. Lo scopo di tali indagini è lo studio di eventuali connessioni tra proprietà di trasporto pertinenti a differenti scale di lunghezza e di tempo.

Il comportamento dinamico meccanico del materiale è stato investigato, nella geometria di "three point bending", effettuando una *analisi multiplexing* in temperatura e frequenza (25): spazzate di frequenza a temperature differenti consentono di testare la semplicità termoreologica del materiale e di ricostruire la *master curve* pertinente al rilassamento α e di ottenere il valore del fattore di shift è proporzionale alla viscosità macroscopica $\eta(T)$ del materiale (21), (26).

Tali studi sono stati condotti su *PA* sottoposto alle storie termiche di traccia 1) e traccia 6) nella Figura A5.

La dipendenza del fattore di shift dalla temperatura, detta *relaxation map*, è riportata in figura 10 per le due storie termiche considerate (27).

Il campione vetroso segue la *Vogel Fulcher* [13], e, nell'errore sperimentale, il valore del parametro di fit $T_b = 243 \pm 3$ K assume un valore in accordo con i risultati delle spettroscopie di risonanza magnetica *lineare* e *non lineare*. D'altra parte il valore del parametro $T_a = 1270 \pm 20$ K, connesso con la *stiffness* interna del polimero (28), cade nel range caratteristico dei materiali polimerici quando studiati con l'analisi dinamico meccanica (22).

Il campione ricristallizzato mostra due dipendenze in temperatura differenti, entrambe riprodotte da una legge alla *Arrhenius*, e separate dalla temperatura di transizione vetrosa T_g . I valori delle energie di attivazione valgono $\Delta E = 190 \pm 5$ KJ/mole e $\Delta E = 28 \pm 3$ KJ/mole nella zona di temperature superiori ed inferiori alla T_g rispettivamente.

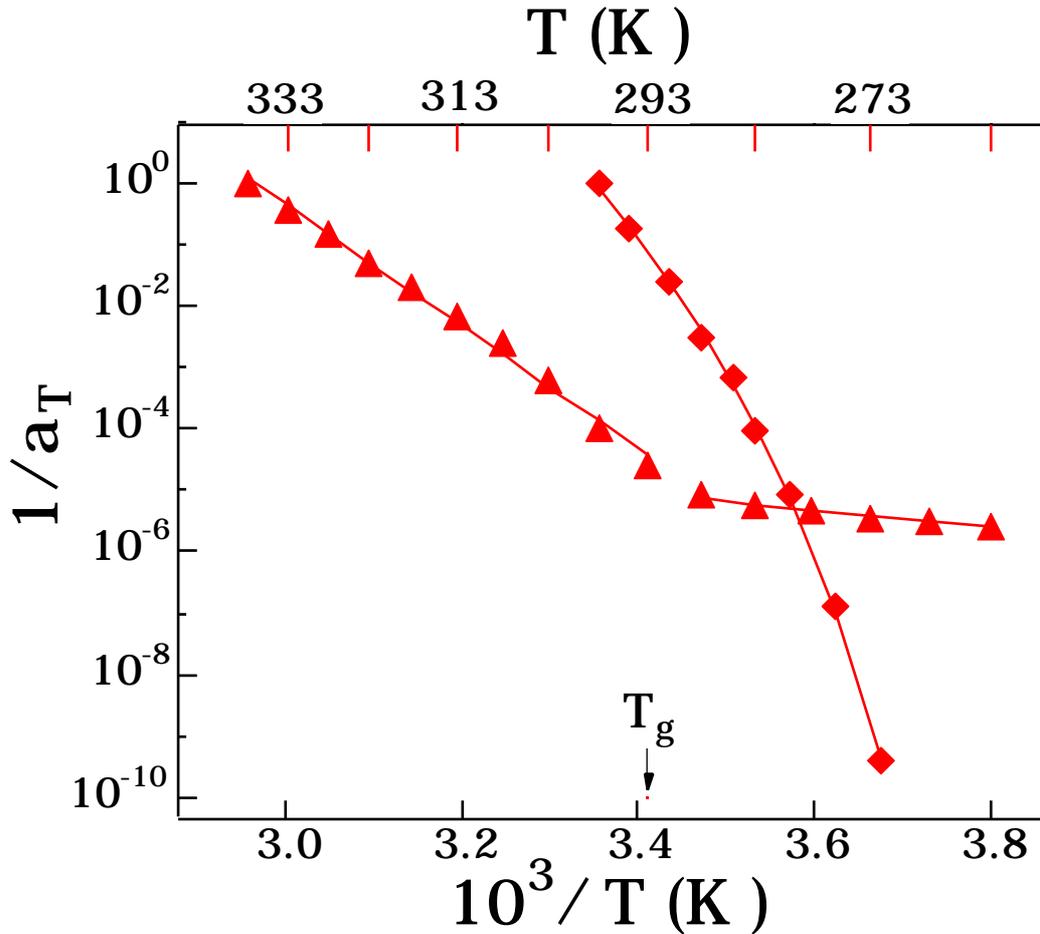


Figura 10 Relaxation map in PA vetroso (diamonds) e ricristallizzato. Parametri della *Vogel-Fulcher* per il campione vetroso $T_b = 243 \pm 3$ K, $T_a = 1270 \pm 20$ K; energie di attivazione per il campione ricotto $\Delta E = 190 \pm 5$ per $T > T_g$, $\Delta E = 28 \pm 3$ KJ/mole $T > T_g$.

Nella figura 11 è effettuato il test della *DSE*: è mostrato il grafico dei tempi di correlazione ottenuti dalla spettroscopia *LODESR*, $\tau_{f||}$, ed *ESR*, $\tau_{s||}$, in funzione del *fattore di shift*, a_T . La curva a tratto continuo sovrapposta ai dati sperimentali è la curva di best fit assumendo che valga una legge a potenza del tipo $\tau \sim a_T^\xi$ (27). L'esponente di best fit vale $\xi = 0.037$ a tempi brevi e $\xi = 0.064$ a tempi lunghi.

E' importante notare che la validità di una legge a potenza che collega i coefficienti di trasporto microscopici e macroscopici non è un risultato banale. Infatti, gli andamenti in temperatura sia di a_T che di $\tau_{f||}$ e $\tau_{s||}$, non sono semplicemente alla *Arrhenius*, bensì seguono la legge [13] di *Vogel - Fulcher*. La presenza di una relazione a potenza implica che sia i tempi di correlazione che il fattore di shift abbiano in comune la temperatura di *Vogel* T_0 .

Deviazioni dalla legge di *Debye Stokes (DS)* e *Debye Stokes Einstein (DSE)* sono state osservate in molti sistemi in grado di formare vetri, siano essi polimeri (29) o fluidi molecolari (8). Esse si manifestano come un disaccoppiamento tra la viscosità e i coefficienti di diffusione, spesso esprimibile da leggi di *DS* e *DSE* frazionarie [8].

Nel caso di interesse, i dati sperimentali si discostano in maniera inequivocabile

dall'andamento ideale della legge di DSE, seguendo una legge DSE frazionaria. In particolare, il disaccoppiamento risulta superiore nel caso in cui siano considerate le scale temporali veloci del decadimento della correlazione orientazionale, come evidenzia il valore inferiore dell'esponente ξ .

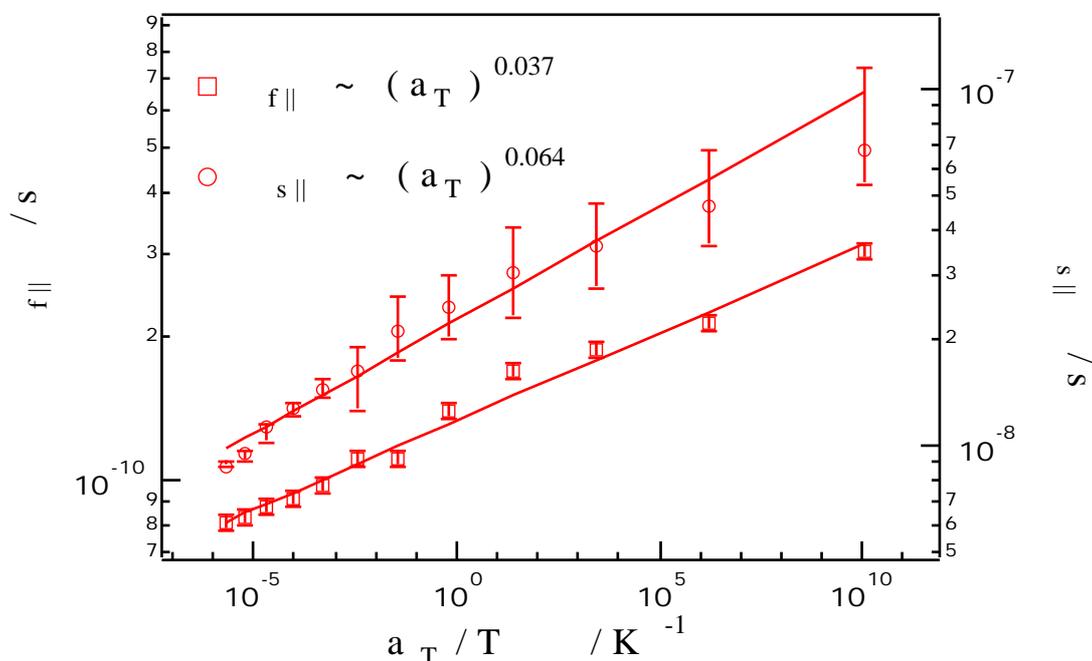


Figura 11 Test della legge di DSE frazionaria per la sonda *colestano* disciolta nel polimero PA amorfo (21).

Può esser ipotizzato che il valore dell'esponente di stretching ai tempi brevi sia generato da due tipi diversi di contributi: un contributo dovuto al *disaccoppiamento* tra la viscosità macroscopica e quella microscopica, che fornisce la DSE frazionaria, ed un contributo di tipo *dinamico*, derivante dalla presenza di un processo di decadimento della funzione di correlazione riorientazionale di tipo non esponenziale (gerarchia di tempi presente nel sistema). Come verifica di tale ipotesi, nel regime di moto di fluttuazioni lente e assumendo che la non esponenzialità del sistema è descritta da una CD, vale la relazione:

$$\beta_{CD} \xi_{ESR} = \xi_{LODES} \quad [15]$$

- la sonda tempo

La riorientazione molecolare della sonda tempo nella matrice polimerica PA, diversamente da quanto osservato in liquidi semplici, è ben descritta da un modello di riorientazione anisotropico (30).

La figura 12 riporta l'andamento dei tempi di spinning effettivi a tempi lunghi (τ_s) del decadimento della correlazione riorientazionale in funzione della temperatura. I dati, che mostrano un andamento dolce nell'attraversare la temperatura di transizione

vetrosa T_g , sono ben riprodotti utilizzando la legge di *Vogel-Fulcher* [13] calcolata con i parametri di fit $T_a = 122 \pm 4 \text{ K}$ e $T_0 = 238 \pm 6 \text{ K}$. Il valore del parametro T_0 , dipendente dal solvente, entro l'errore sperimentale coincide con il valore individuato dalla analisi dinamico-meccanica e dalle misure effettuate per la sonda colestano disciolta nello stesso polimero PA.

Un confronto con i valori ottenuti dalla spettroscopia *ESR lineare* nel caso del *colestano* mostra inoltre che in entrambi i casi il valore del parametro T_a risulta dello stesso ordine di grandezza, probabilmente a significare che le interazioni sonda-polimero, da cui è influenzato, risultano comparabili in questo sistema.

L'uso della spettroscopia *LODESR* ha permesso di estrarre informazioni sul contributo temporale efficace a tempi brevi della funzione di correlazione.

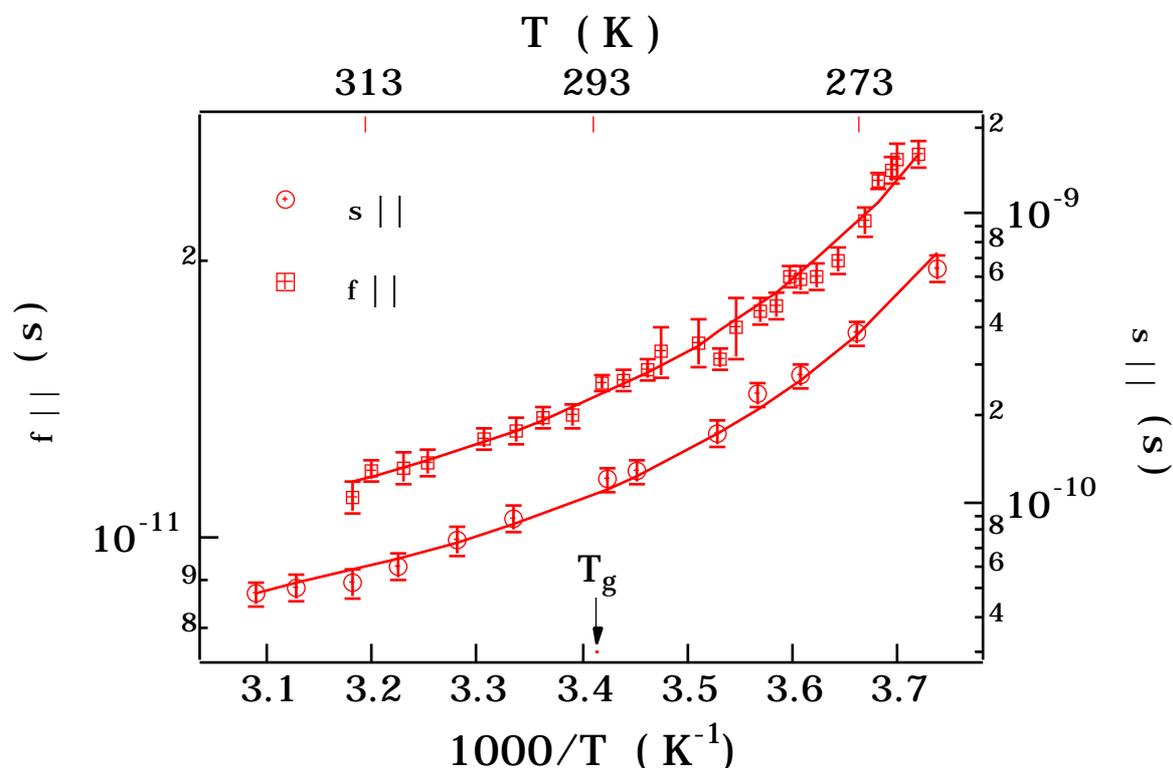


Figura 12 Andamento in funzione della temperatura dei tempi di correlazione riorientazionale di *spinning* effettivi a tempi brevi (f) e lunghi (s) per il sistema *tempo/PA*.

Nella figura 12 sono anche riportati i tempi di correlazione ottenuti con la tecnica *LODESR*; la differenza tra i valori τ_f e τ_s denota il carattere non esponenziale del rilassamento riorientazionale. L'andamento in temperatura dei valori dei tempi di correlazione τ_s, τ_f risulta molto simile.

Per la sonda *tempo*, di dimensioni inferiori a quelle dell'unità monomerica della matrice polimerica, la presenza di processi cooperativi sembra essere confermata quindi non solo a tempi lunghi, ma anche a tempi brevi.

A tempi brevi, l'andamento alla *Vogel-Fulcher* che riproduce i dati sperimentali ha come valori dei parametri $T_a = 43 \pm 2 \text{ K}$ e $T_0 = 238 \pm 3 \text{ K}$. La temperatura di *Vogel* T_0 è in accordo con il dato fornito dalla spettroscopia *lineare*, dai valori ottenuti per la sonda

colestano, e dalla *analisi dinamico meccanica* del materiale polimerico, entro i limiti dell'errore sperimentale.

Il valore relativo al parametro T_a denota un disaccoppiamento superiore presente nella dinamica a tempi brevi, come atteso per scale tempi che interessano moti più localizzati.

Leggendo il rilassamento in chiave *Cole Davidson*, il valore del parametro β_{CD} ottenuto dall'andamento in temperatura di τ_s e τ_f vale $\beta_{CD}=0.35$.

Nella figura 13, sono riportati i tempi di correlazione *ESR* e *LODESR* in funzione del *fattore di shift* a_T , estratto dalla *analisi dinamico-meccanica* del PA e proporzionale alla viscosità η del mezzo. La curva a tratto continuo sovrapposta ai dati sperimentali è la curva di best fit assumendo che valga una legge a potenza del tipo $\tau \sim a_T^\xi$ [8]. L'esponente di best fit vale $\xi = 0.027$ a tempi brevi e $\xi = 0.075$ a tempi lunghi.

I dati sperimentali, analogamente a quanto osservato per il *colestano*, seguono una legge *DSE* frazionaria con un grado di disaccoppiamento superiore sulle scale temporali veloci.

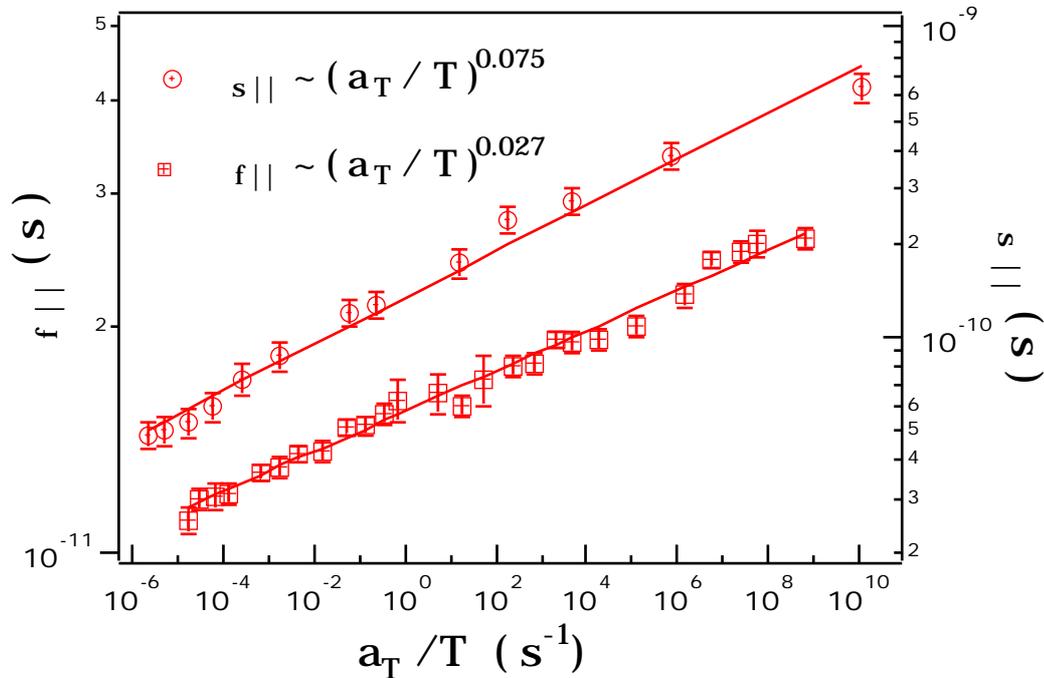


Figura 13 Test della legge di *DSE frazionaria* per la sonda *tempo* disciolta nel polimero PA amorfo (30).

D'altra parte, un confronto diretto tra i valori dell'esponente ξ relativi alle sonde *colestano* e *tempo* a tempi brevi e lunghi suggerirebbe che la dinamica della sonda *tempo* risulta maggiormente disaccoppiata di quella del *colestano* a tempi brevi, come atteso per le sue dimensioni inferiori, ma maggiormente accoppiata a tempi lunghi. Tuttavia, queste ultime osservazioni si basano su differenze numeriche non così marcate da poter essere considerate decisamente significative.

La deviazione dalla *DSE* secondo una legge a potenza frazionaria, e quindi il valore dell'esponente di tale legge, sembra quindi essere un fenomeno più generale indipendente dall'uso di una sonda particolare nello studio della dinamica della matrice

sottoraffreddata e vetrosa di interesse, più che un fenomeno caratterizzante la geometria della sonda.

- ulteriori esempi

La frazionarietà della DSE non è inoltre confinata allo stato vetroso del materiale polimerico. Una indagine condotta sulla rotazione della sonda *colestano* nel PA invecchiato (traccia 6 delle Figura A5 e legge doppiamente attivata nella figura 10) mostra la presenza di leggi a potenza che collegano coefficienti di trasporto e viscosità macroscopica.

La figura 14 mostra il decadimento non esponenziale e dei tempi di correlazione effettivi sulle scale brevi e lunghe della riorientazione molecolare. E' da notare come, sia a tempi brevi che a tempi lunghi, la temperatura di transizione vetrosa calorimetrica segni la variazione del regime attivato che descrive l'andamento con la temperatura dei tempi di correlazione.

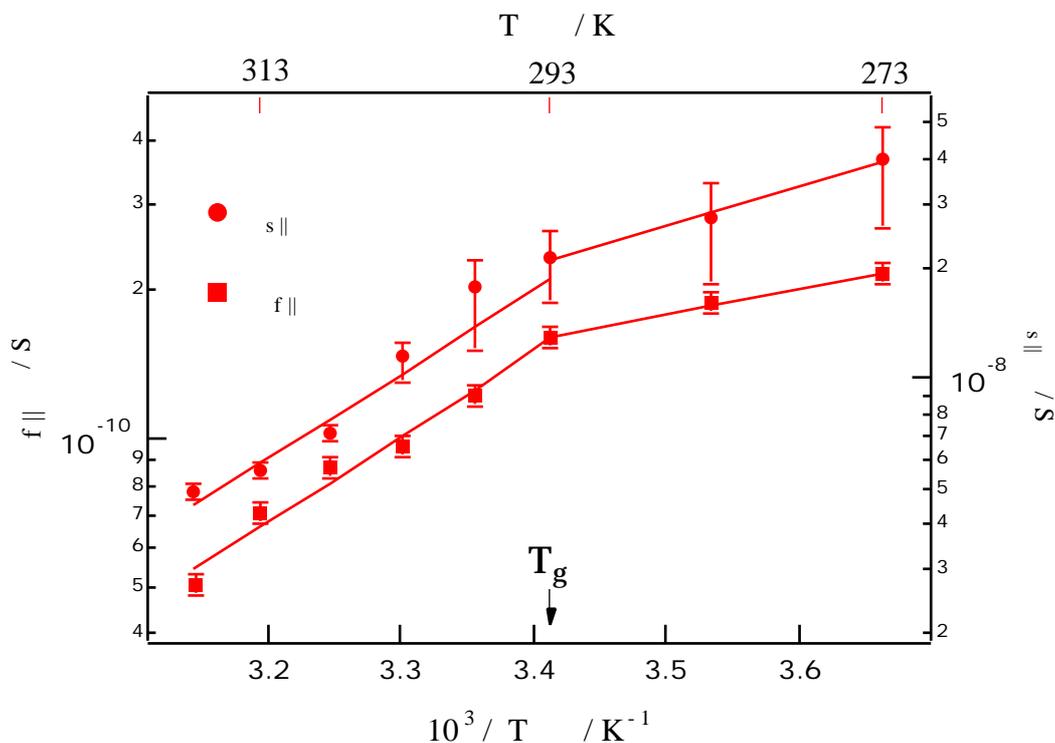


Figura 14 Andamento dei tempi di correlazione ESR lineare e LODSR. in funzione della temperatura. Energie di attivazione: caso lineare, alta temperatura: $\Delta E = 43 \pm 4$ KJ/ mole, bassa temperatura: $\Delta E = 21 \pm 10$ KJ/mole; caso non lineare, alta temperatura: $\Delta E = 35 \pm 3$ KJ/ mole, bassa temperatura: $\Delta E = 10 \pm 5$ KJ/mole (21).

Il test per la stima del grado di non esponenzialità del rilassamento microscopico con la densità spettrale alla Cole -Davidson fornisce $\beta_{CD} = 0.71$.

Il test della legge DSE per campione di polimero PA ricotto è riportato nella figura 15. In questo sistema eterogeneo, il paragone tra $\tau_{f_{||}}$ e $\tau_{s_{||}}$ con a_T ha senso poiché le

proprietà viscoelastiche di bassa frequenza misurate dal *DMA* sono essenzialmente governate dalla frazione amorfa disturbata dai nuclei cristallini, e poichè la sonda *colestano* è confinata nella frazione amorfa del polimero semicristallino (31).

La curva a tratto continuo sovrapposta ai dati sperimentali è la curva di best fit assumendo che valga la legge a potenza. L'esponente di best fit vale $\xi = 0.15 \pm 0.01$ a tempi brevi e $\xi = 0.29 \pm 0.03$ a tempi lunghi. La validità di una legge a potenza che collega i coefficienti di trasporto microscopici e macroscopici del campione ricristallizzato di *PA* non è un risultato banale poichè dati che si riferiscono a due distinti andamenti alla *Arrhenius* sono riuniti secondo un'unica dipendenza.

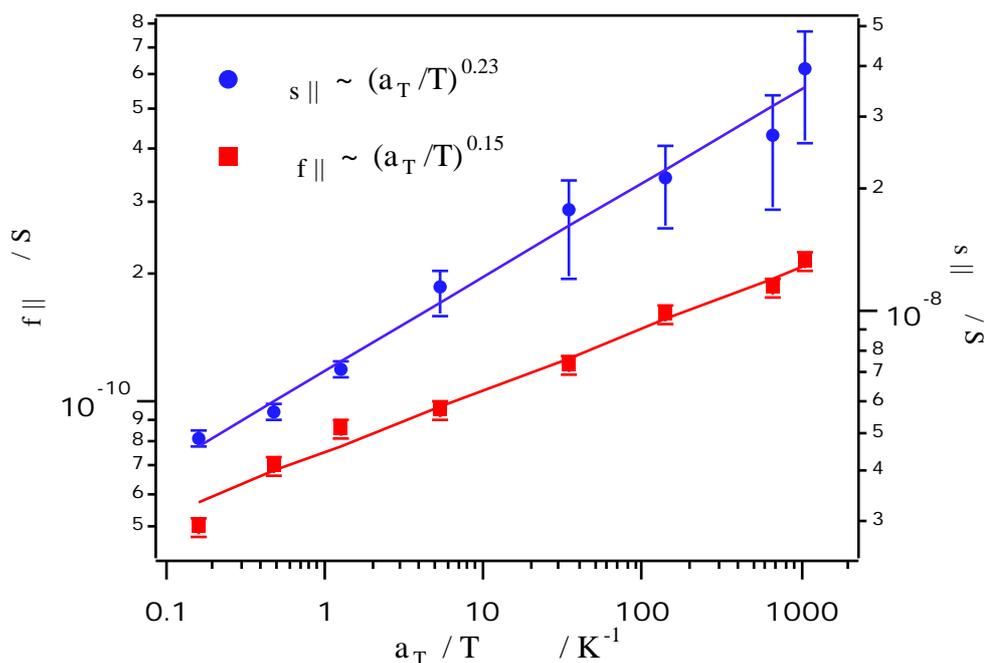


Figura 15 Test della legge di *DSE* frazionaria per la sonda *colestano* disciolta nel polimero *PA* parzialmente cristallino (21).

Per il campione ricristallizzato, i valori dei tempi di correlazione del decadimento non esponenziale della correlazione riorientazionale seguono una legge di *DSE* frazionaria con un maggior disaccoppiamento sulle scale veloci. Rispetto ai valori di ξ trovati nel campione amorfo, la cristallizzazione parziale presente, che produce una diminuzione di cooperatività nel materiale, implica correttamente un aumento nei valori di ξ su ogni scala temporale.

Sembra inoltre che la situazione sperimentale incontrata per la rotazione di sonde molecolari in *PA* compete anche a materiali polimerici differenti.

Nella figura 16 sono presentati risultati preliminari per la rotazione della sonda *colestano* in *polimetilacrilato* sulle scale temporali lunghe del decadimento della correlazione rotazionale. In funzione della temperatura il decadimento è ben rappresentato dalla legge di *Vogel e Fulcher*.

La figura 17 evidenzia come la dinamica riorientazionale sulle scale lente sia connessa da una legge a potenza al rilassamento α , investigato mediante misure dielettriche (32).

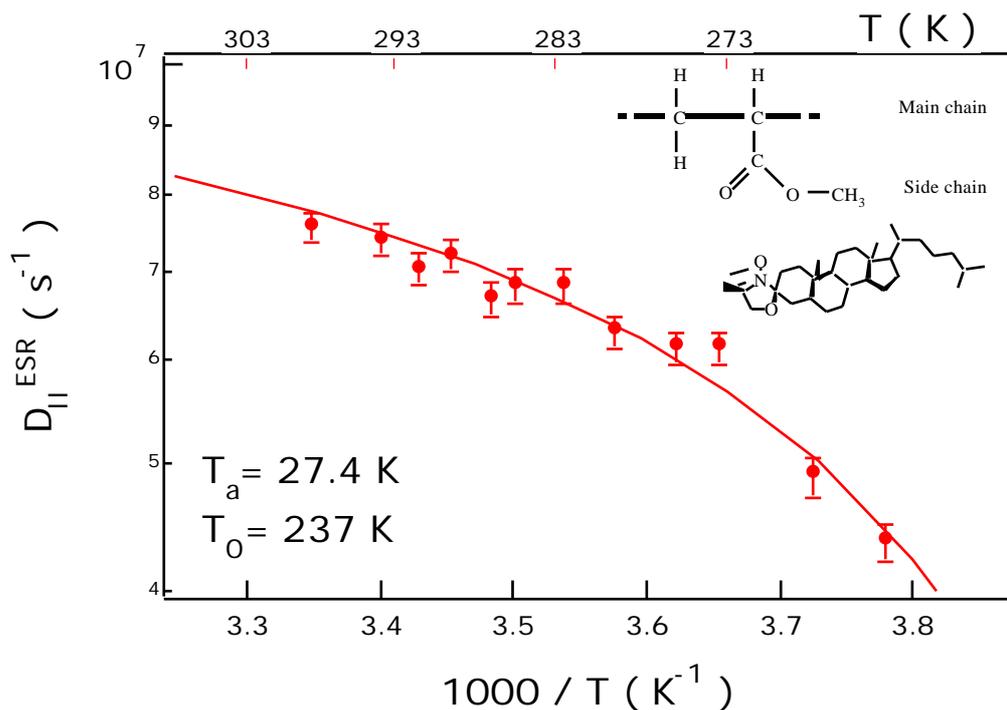


Figura 16 Coefficienti di diffusione della sonda colestano effettivi a tempi lunghi in PMA in funzione della temperatura.

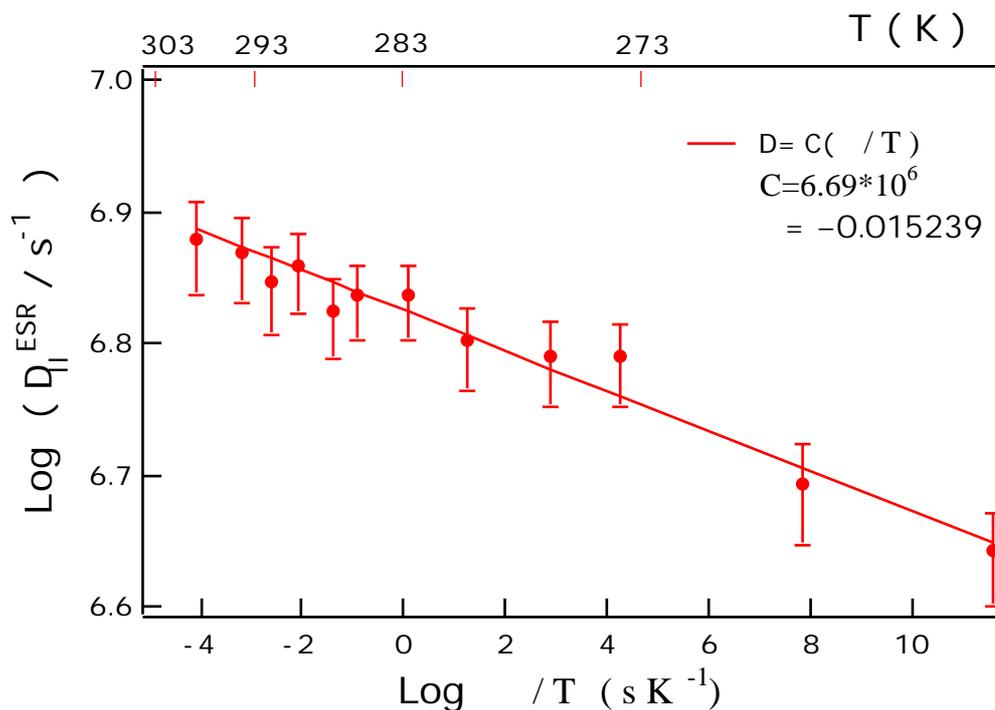


Figura 17 Coefficienti di diffusione della sonda colestano effettivi a tempi lunghi in PMA in funzione del tempo di rilassamento strutturale α dielettrico.

La curva a tratto continuo sovrapposta ai dati sperimentali è la curva di best fit assumendo che valga la legge a potenza. L'esponente di best fit vale $\xi = 0.015$.

Ulteriori evidenze per la validità di una legge di DSE frazionaria sono fornite da

misure effettuate per la rotazione della sonda *tempo* e della sonda *colestano* nel glass former di basso peso molecolare *OTP*.

Il caso del glass former *OTP*

- la sonda *tempo*

Il comportamento dei tempi di correlazione effettivi sulla scala lenta del decadimento della correlazione rotazionale in funzione della temperatura è riportato nella figura 18 per la sonda *tempo* disciolta in *OTP*.

La struttura generale del grafico si presenta complessa, potendo esser identificate le regioni dinamiche rilevanti, evidenziate nella figura dal tratteggio.

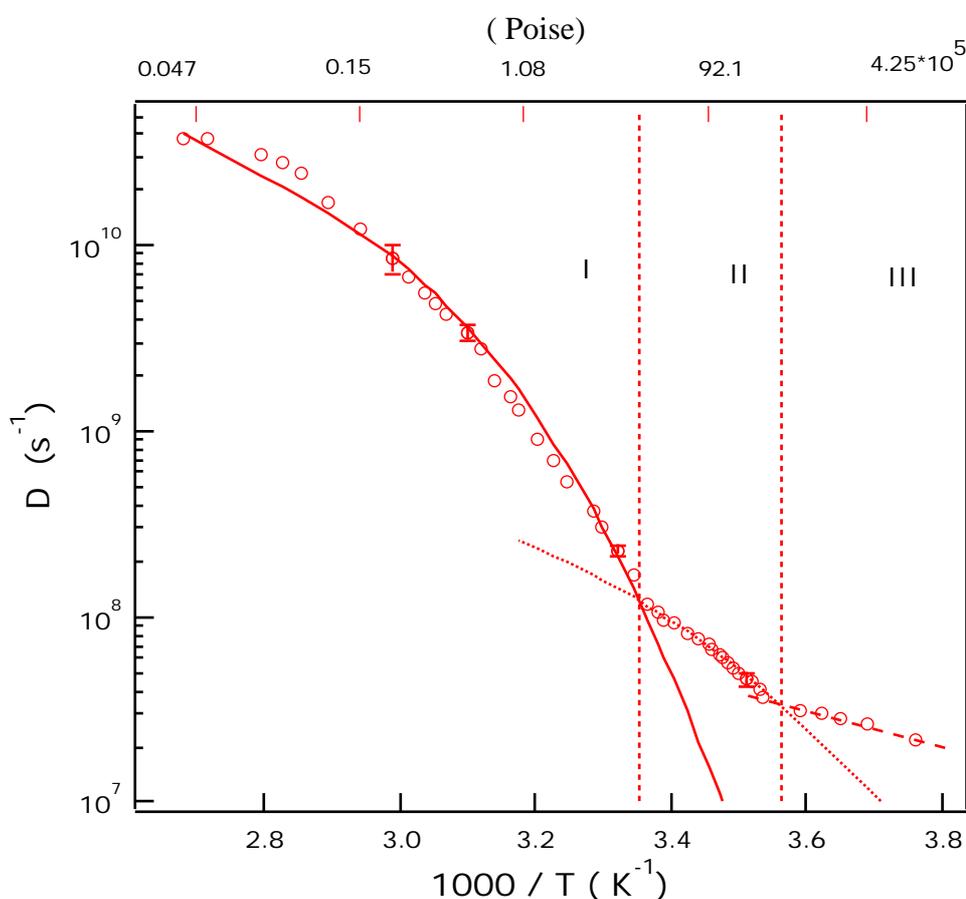


Figura 18 Dipendenza in temperatura del coefficiente rotazionale D del probe *tempo* in *OTP*. Nella regione I, la curva sovrapposta è il best fit con la *DSE*; nella regione II, best fit con la *DSE frazionaria*.

Nella regione I ($T > 298\text{K}$), i valori del coefficiente di diffusione (33) sono sovrapposti alle previsioni teoriche della legge di *DSE* che, per il generico rango l della matrice di rotazione di Wigner (vedi *Spettroscopie ESR in liquidi*, L. Andreozzi), assume la forma:

$$\tau_l = \frac{6}{l(l+1)} \frac{V\eta}{k_B T} \quad [16]$$

V è connesso con il volume molecolare e con le condizioni al contorno tra fluido e particella ospite (5) secondo la relazione:

$$V = k \frac{4}{3} r^3 \quad [17]$$

dove r è il raggio medio della molecola *tempo* ed il parametro k assume il valore $k=1$, se valgono condizioni al contorno di tipo *stick*.

Tuttavia, a causa delle dimensioni della molecola *tempo* dell'ordine di quelle del solvente, le condizioni *slip* sembrano più appropriate. Il valore di k , che per molecole sferoidali dipende dal rapporto dei semiassi, è stato calcolato in letteratura (34). Il fit della *DSE* è quindi effettuato avendo come unico parametro libero il valore del raggio medio il cui valore risulta $r_a = 0.26\text{nm}$.

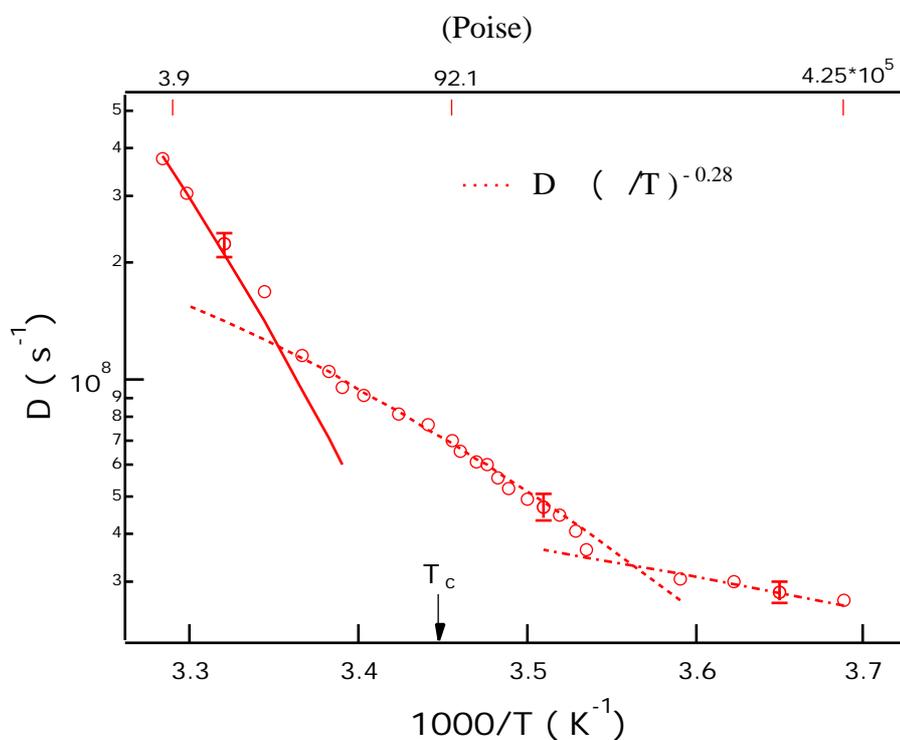


Figura 19 Visione ingrandita della regione II. Tratto continuo: legge *DSE* estrapolata; tratteggio: best fit con *DSE frazionaria*; la rimanente linea è una guida per l'occhio.

D'altra parte, per via teorica sono stati calcolati i valori dei semiassi per lo sferoide equivalente alla molecola *tempo* che valgono $a_{||} = 0.27\text{nm}$ e $a_{\perp} = 0.37\text{nm}$, da cui è calcolato il valore medio di $r_a = 0.34\text{nm}$. Tale valore deve essere confrontato con lo sperimentale.

Al diminuire della temperatura, si osserva disaccoppiamento tra rilassamento macroscopico e microscopico (35). Nella regione II ($280\text{K} < T < 298$), che include la temperatura critica prevista dalla teoria dei *modi accoppiati* (per *OTP* $T_c = 290\text{K}$), una

legge di *DSE frazionaria* $D_r = C(\eta/T)^{-\xi}$ riproduce molto accuratamente l'andamento dei dati sperimentali con valori dei parametri $C = (5.7 \pm 0.3) 10^{-7}$ in unità CGS e $\xi = 0.28 \pm 0.04$. Notare che, in questo caso, il valore dell'esponente di scala risulta $\xi > 0.1$, come usualmente riscontrato in letteratura. La bontà del fit è apprezzabile in figura 19.

Il passaggio tra la zona II e la zona III, cioè tra una regione in cui vale una legge di scala ed una in cui è presente un regime attivato, è segnalato da un "ginocchio" alla temperatura $T=280K$. Assumendo un tempo di rilassamento medio strutturale alla temperatura di transizione vetrosa $\tau_s(T_g) = 100$ s (36) ed utilizzando la relazione di Maxwell $\tau_s = \eta / G$ (37), alla temperatura $T=280$ K è trovato il valore del tempo di rilassamento strutturale $\tau_s(280 K) = 3 \cdot 10^{-7}$ s. Tale valore è molto prossimo al tempo ESR più lungo di osservazione che vale circa $\tau = 5 \cdot 10^{-7}$ s. La conclusione potrebbe essere che, dal punto di vista dell'ESR, la riorientazione della molecola sonda avviene, al di sotto di $T=280$ K in un intorno disordinato di tipo solido di OTP.

- la sonda colestano

Nella figura 20 sono riportati gli andamenti in funzione della temperatura dei coefficienti di diffusione rotazionale $D_{||}$ di spinning e D_{\perp} di tumbling della molecola sonda colestano in OTP. Possono essere identificate quattro regioni dinamiche (33). Per temperature elevate ($T > 336K$), entrambi i coefficienti diffusivi seguono la legge di DSE. Da considerazioni sulla geometria molecolare il valore medio dei semiassi è $r_{||} = 0.93$ nm e $r_{\perp} = 0.25$ nm. Data la simmetria assiale, i coefficienti di diffusione sono dati dalle equazioni che regolano la legge di DSE e assumono la forma riportata nelle equazioni [6].

Un fit dei dati di diffusione che utilizza le [6], fornisce per i valori dei semiassi, $r_{||} = 1.1$ nm e $r_{\perp} = 0.26$ nm con condizioni al contorno *slipping* e $r_{||} = 0.91$ nm e $r_{\perp} = 0.22$ nm per condizioni al contorno *sticking*.

Per temperature inferiori a 336 K, si osserva un disaccoppiamento della dinamica di *spinning* dalla viscosità.

Tale disaccoppiamento risulta molto ben descritto, per circa due ordini di grandezza, da una *DSE frazionaria*, $D_r = C(\eta/T)^{-\xi}$, con coefficienti $C_{||} = (2.6 \pm 0.2) 10^{-6}$ in unità CGS e $\xi = 0.64 \pm 0.05$, come risulta in figura 20, dalla sovrapposizione della curva teorica con i dati sperimentali. E' da notare che il coefficiente di diffusione di tumbling D_{\perp} non si disaccoppia dalla DSE alla stessa temperatura del coefficiente di spinning $D_{||}$. Esiste quindi una regione in temperatura in cui la dinamica di *tumbling* è sempre accoppiata con la viscosità, mentre quella di *spinning* lo è solo parzialmente. Tale regione si estende fino a $T=316$ K, temperatura a partire dalla quale anche D_{\perp} segue una legge di *DSE frazionaria*. In figura è riportato l'andamento del fit con valori dei coefficienti $C_{\perp} = (6.85 \pm 0.6) 10^{-5}$ in unità CGS e $\xi = 0 \pm 0.06$.

Alla temperatura di $T=286K$ la dinamica diffusionale della sonda colestano subisce un'ulteriore netta variazione di regime. I coefficienti di diffusione di *spinning* al di sotto di questa temperatura presentano un andamento attivato con la temperatura con energia di attivazione $\Delta E = 15 \pm 8$ kJ/mol e prefattore $C = 1.3 \cdot 10^9$. I valori dei coefficienti di diffusione di *tumbling* in questa regione di temperatura non sono riportati, data

l'incertezza della loro determinazione.

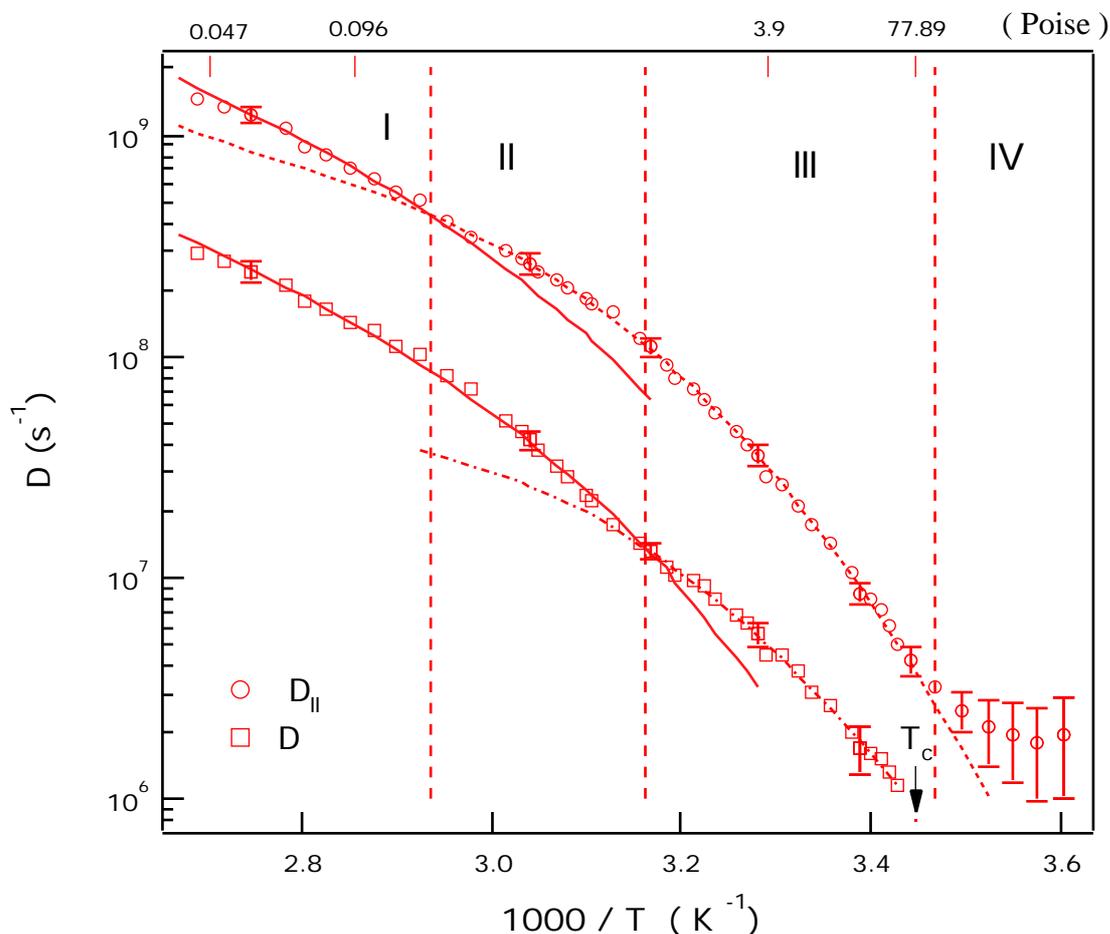


Figura 20 Andamento dei tempi di correlazione di *spinning* $D_{//}$ e di *tumbling* D_{\perp} in funzione della temperatura per la riorientazione della sonda *colestano* in *OTP*. Nella figura sono sovrapposte le curve di miglior fit dei dati sperimentali, ed è segnalata la posizione della temperatura critica di *OTP*.

In figura 21 sono riportati a confronto gli andamenti dei coefficienti di diffusione rotazionale relativi alla sonda *tempo* ed alla sonda *colestano* in funzione di $1/T$.

Sulla base dei valori delle temperature di disaccoppiamento, non è avallata l'interpretazione (10) del passaggio *DSE - DSE frazionaria* come segnale del passaggio attraverso la temperatura critica. Si ricorda che il valore di T_c previsto per l'*OTP* dalla teoria di *mode coupling* è 280 K .

L'insorgere di una legge *DSE frazionaria* per il coefficienti di diffusione rotazionale sia di *spinning* che di *tumbling* avviene a temperature superiori rispetto a quella della sonda *tempo* (33). Considerazioni di carattere sterico (figura 6) condurrebbero alla conclusione opposta.

Le modalità di disaccoppiamento della dinamica di *tumbling* e di *spinning* della sonda *colestano*, denotano, d'altra parte, l'importanza dei raggi idrodinamici per questo sistema. E' infatti aspettato un grado di disaccoppiamento dalla dinamica della matrice decrescente con la dimensione della sonda.

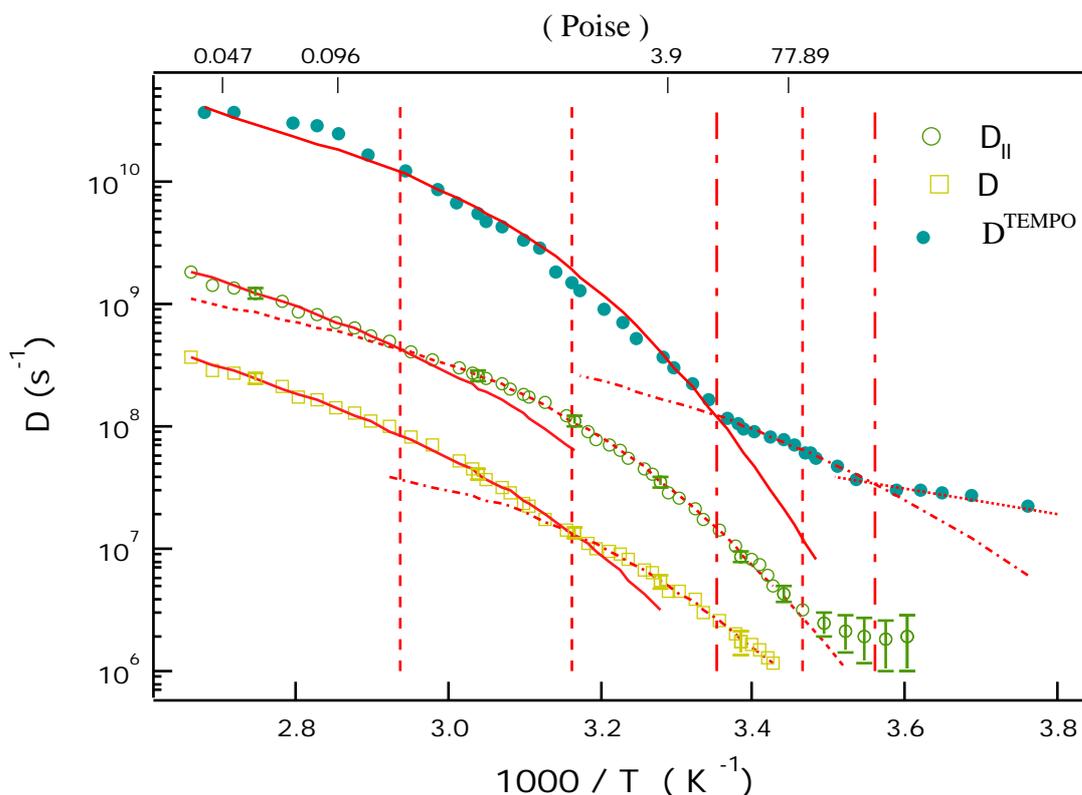


Figura 21 Confronto tra l'andamento in temperatura dei coefficienti di diffusione effettivi a tempi lunghi per le sonde tempo e colestano. Il tratteggio semplice segna le temperature di rottura dalla DSE e di disaccoppiamento per la sonda colestano, l'altro le stesse per la sonda tempo.

- confronto sulle scale temporali brevi e lunghe

Un confronto tra il comportamento dei tempi di riorientazione microscopici effettivi su scale temporali brevi e lunghe per il sistema tempo /OTP è mostrato in figura 22. Per chiarezza, nella figura non sono stati riportati gli errori sperimentali che interessano i dati.

Sulla scala temporale veloce, la regione di temperature più elevate, che si estende per un intervallo di circa 50 K, è la regione di validità della legge di DSE. Nella figura ai dati sperimentali è sovrapposto l'andamento previsto.

Al diminuire della temperatura si osserva un disaccoppiamento dalla legge di DSE alla temperatura di $T=333$ K. Tale disaccoppiamento si sviluppa, per le temperature inferiori, sotto forma di legge di Debye Stokes Einstein frazionaria. In figura, la curva tratteggiata sovrapposta nella regione II, è il best fit dei dati sperimentali ottenuto per il valore dei parametri $C = (1.6 \pm 0.4) 10^8$ in unità CGS e $\xi = 0.57 \pm 0.04$.

Nelle successive regioni di temperatura, a partire da $T= 315$ K, i coefficienti di diffusione effettivi a tempi brevi della sonda tempo in OTP subiscono un'ulteriore variazione nella dinamica rotazionale. I dati seguono andamenti alla Arrhenius in successione, separati dalla temperatura $T= 270$ K.

Il confronto con i risultati relativi alle scale temporali lente del rilassamento

rotazionale, mostra che nella regione di temperature elevate, per $T > 333\text{K}$, il processo rotazionale appare descritto da una funzione di correlazione di tipo esponenziale. Tuttavia, alla temperatura $T = 333\text{K}$, la dinamica a tempi brevi presenta un disaccoppiamento dalla legge di *DSE*, mentre per i tempi lunghi forniti dalla spettroscopia *ESR lineare* non si ha alcuna discontinuità. Tale fenomeno interrompe l'esponenzialità del processo rotazionale e segnala l'insorgere di diverse scale temporali all'interno del liquido.

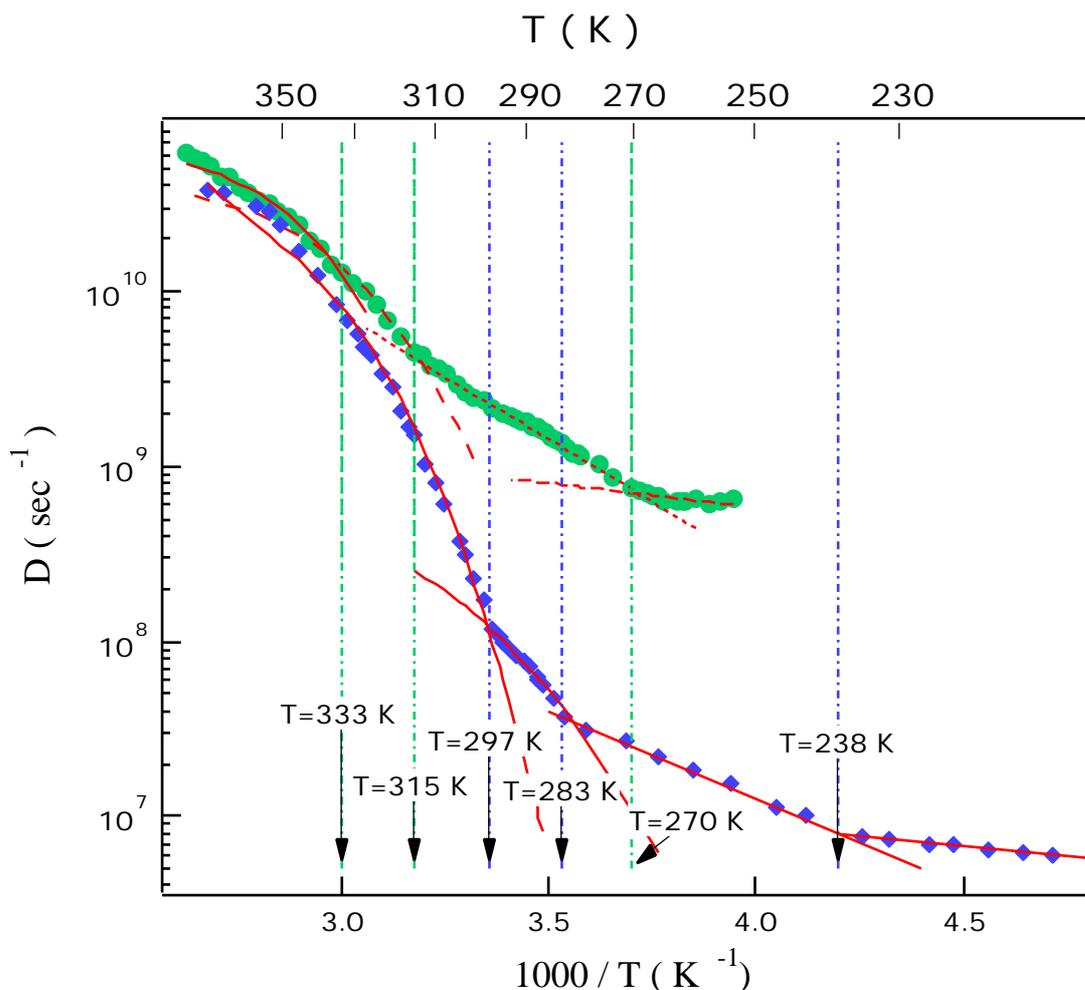


Figura 22 Paragone tra i valori dei coefficienti di diffusione rotazionale per la sonda *tempo* disciolta in *OTP* per l'intero intervallo di temperature investigato (diamonds:ESR).

Al diminuire della temperatura, le scale temporali veloci seguono la *DSE* frazionaria con un esponente inferiore a quello che presenta, a temperature inferiori, dalla dinamica effettiva a tempi lunghi della sonda *tempo*.

Questo risultato, valore di ξ , e la presenza del disaccoppiamento a temperature superiori rispetto all'*ESR lineare*, segnalano un grado di disaccoppiamento superiore presente sulle scale temporali veloci della riorientazione molecolare sondate dalla spettroscopia *LODES*.

I tempi riorientazionali brevi presentano una ulteriore variazione di regime dinamico al diminuire della temperatura, mentre ancora la riorientazione lenta effettuata dalla sonda molecolare sulle scale temporali a cui è sensibile la spettroscopia *ESR lineare* non presenta discontinuità. Un regime attivato alla *Arrhenius* insorge infatti sulle scale temporali brevi per temperature che comprendono anche la temperatura critica T_c dell'*ortoterfenile*.

Vale la pena notare come non sia presente un intervallo di temperature in cui sia i coefficienti di diffusione estratti dalla spettroscopia lineare che da quella non lineare seguano contemporaneamente una legge di *DSE* frazionaria.

A dispetto dei differenti valori di temperatura in cui le variazioni di dinamica avvengono, possono essere notate le caratteristiche comuni:

- i) esistono regioni di temperatura in cui sia la dinamica a tempi brevi che quella a tempi lunghi seguono la *DSE: tipo liquido*.
- ii) esistono regioni di temperatura in cui i processi di diffusione sono governati da *DSE frazionarie*.
- iii) esistono regioni di temperatura in cui i processi riorientazionali seguono leggi alla *Arrhenius: tipo solido*.

Per il sistema *OTP/colestano* un confronto tra il comportamento dei tempi di riorientazione microscopici effettivi su scale temporali brevi e lunghe è mostrato in figura 23.

Sulle scale temporali veloci, la regione di temperature più elevate si estende per un intervallo di circa 40 K. In tale regione la legge di *DSE* è verificata.

Al diminuire della temperatura, per $T=342$ K, si presenta un disaccoppiamento dalla legge di *DSE*. Per le temperature a questo inferiori, è presente una legge di *Debye Stokes Einstein* frazionaria. La curva tratteggiata sovrapposta nella regione II, è il best fit dei dati sperimentali ottenuto per il valore dei parametri $C= (3.8 \pm 2.5) 10^7$ in unità CGS e $\xi= 0.37 \pm 0.09$.

Nelle successive regioni di temperatura, a partire da $T= 328$ K, i coefficienti di diffusione effettivi a tempi brevi della sonda *colestano* in *OTP* subiscono un'ulteriore variazione nella dinamica rotazionale. I dati seguono andamenti alla *Arrhenius* in successione, separati dalla temperatura $T= 281$ K.

Un confronto tra le scale tempo del rilassamento, suggerisce che, nella regione di temperature elevate, per $T > 343$ K, il processo rotazionale è pilotato da un rilassamento di tipo esponenziale.

La rottura dall'andamento alla *DSE* avviene in stretta successione con un intervallo di circa 4 K, sia sulle scale temporali brevi che lunghe della riorientazione della molecola *colestano*. Anche l'esponenzialità del processo cessa di valere poichè i valori degli esponenti di scala non risultano coincidenti.

In particolare, le scale temporali veloci seguono la *DSE* frazionaria con un esponente inferiore a quello della dinamica a tempi lunghi della sonda *colestano*, segnalando un grado di disaccoppiamento superiore per le scale temporali veloci della riorientazione molecolare.

Questa particolarità è ulteriormente supportata dalla piccola estensione del regime di frazionarietà presente a tempi brevi rispetto a quello a tempi lunghi. Le caratteristiche comuni individuate nel caso della sonda *tempo*, per i diversi regimi di dinamica e il comportamento nella regione prossima a T_c , trovano, anche per il sistema

colestano/OTP, piena conferma.

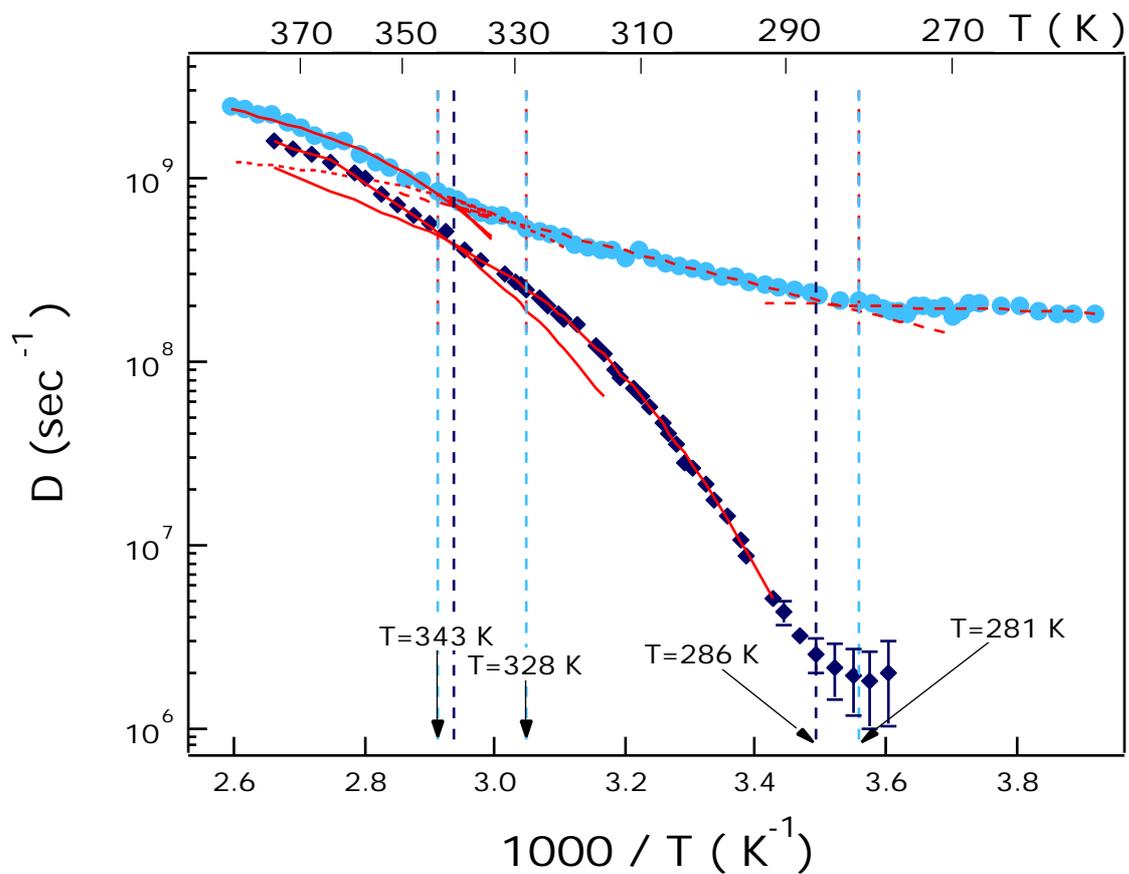


Figura 23 Confronto dell'andamento con la temperatura dei coefficienti di diffusione di *spinning* effettivi a tempi brevi e lunghi (diamonds) del processo riorientazionale della sonda colestano disciolta in OTP.

BIBLIOGRAFIA

- (1) L. Landau, E. Lifchitz, *Mécanique des Fluides*, Mir, Moscou (1989)
- (2) J.P. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic, New York (1976)
- (3) F. Perrin, *J. Phys. Rad.*, **5** 497 (1934)
- (4) C.M. Hu, R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4354 (1974)
- (5) D. Kivelson, *Rotational Dynamics of Small and Macromolecules*, Th. Dorfmueller, R. Pecora eds., Springer, Berlin (1987)
- (6) J.S.Hwang, R.P.Mason, L.Hwang, J.H.Freed, *J.Phys.Chem.*, **79**, 489 (1975)
- (7) P.A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, Clarendon Press, Oxford (1994)
- (8) a) F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu, G. Fleisher, *Z Phys. B*, **88** 195 (1992); b) M.T. Cicerone, F.R. Blackburn, M.D. Ediger, *J. Chem. Phys.*, **102** 471 (1995)
- (9) a) J.S. Vrentas, J.L. Duda, A.C. Hou, *J. Polym. Sci.*, **23** 2469 (1985); b) D. Ehlich, H. Sillescu, *Macromolecules*, **23** 1600 (1990)
- (10) E. Rössler, *Phys. Rev. Lett.*, **65** 1595 (1990)
- (11) G. Tarjus, D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **103** 3071 (1995)
- (12) J.A. Hodgdon, F.H. Stillinger, *Phys. Rev. E*, **48** 455 (1993); F.H. Stillinger, J.A. Hodgdon, *Phys. Rev. E*, **50** 2064 (1994)
- (13) R. Zwanzig, A.K. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **83** 5861 (1985)
- (14) J.F. Douglas, *Comp. Mat. Sci.*, **4** 292 (1995)
- (15) D. Kivelson, in *Electron Spin Relaxation in Liquids*, L.T. Muus P.W. Atkins eds., Plenum Press, New York (1972)
- (16) P.W. Atkins, in *Electron Spin Relaxation in Liquids*, L.T. Muus P.W. Atkins eds., Plenum Press, New York (1972)
- (17) M. Giordano, D. Leporini, M. Martinelli, L. Pardi, S. Santucci, C. Umeton, *J. Chem. Phys.*, **88** 607 (1988)
- (18) L. Andreozzi, C. Donati, M. Giordano, D.Leporini, *Phys. Rev. A*, **46** 6222 (1992)
- (19) L. Andreozzi, *Tesi di Dottorato*, Università di Pisa, (1996)
- (20) E.N. Ivanov, *Sov. Phys. -JETP*, **18** 1041 (1964); D.L. Favro, in *Fluctuation Phenomena in Solids*, R. Burgess ed., Academic Press, New York (1965)
- (21) L. Andreozzi, C. Donati, M. Giordano, D. Leporini, in *Proceedings of the Symposium on Disordered Materials and Interfaces Fractals, Structure and Dynamics*, H.Z. Cummins, D.J. Duran, D.L. Johnson, H.E. Stanley eds., Mater. Res. Soc. Proc., **407**,Pittsburg, USA (1996)
- (22) J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*,Wiley, New York (1980)
- (23) D.W. Davidson, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1417 (1951); D.W. Davidson, *Can. J. Chem.*, **39**, 571 (1961)
- (24) P. Debye, *Polar Molecules*, Dover, New York (1945)
- (25) M. Laus, E. Chiellini, L. Andreozzi, D. Ferri, D. Leporini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **266** 73 (1995)
- (26) N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, New York (1967); I.M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley, Chirchester (1983)
- (27) L.Andreozzi, E. Chiellini, M. Giordano, D. Leporini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **266**, 73 (1995)

- (28) J.Jäckle, *Rep. Prog. Phys.*, **49** 171 (1986)
- (29) D. Ehlich, H. Sillescu, *Macromolecules*, **23**, 1600 (1990)
- (30) L.Andreozzi, A.Di Schino, M.Giordano, D.Leporini, in press on *Phylosophical Magazine B*, (1997)
- (31) L.Andreozzi, M.P.Fontana, F.Francia, M.Giordano, D.Leporini, M.Rateo, *J. Non Crystalline Solids*, **172-174**, 943-949 (1994)
- (32) D. Fioretto, Tesi di Dottorato, Perugia , VI ciclo
- (33) L.Andreozzi, A.Di Schino, M.Giordano, D. Leporini, *Europhysics Letters*, **38**, 669-674 (1997)
- (34) C.M. Hu, R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4354 (1974)
- (35) L. Andreozzi, M. Giordano, D. Leporini, in *Non Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials*, M. Giordano, D. Leporini, M.P. Tosi eds., World Scientific, Singapore (1996)
- (36) C.A. Angell, *J. Non -Crystallyne Solids*, **131-133**, 13 (1991)
- (37) J.C. Maxwell, *Collected Works*, vol. 2, Cambridge University Press, Cambridge (1980)

Appendice

Le sonde paramagnetiche di tipo nitrossido disciolte nei materiali in grado di formare fasi vetrose sono la sonda *tempo* (figura A1) e la sonda *colestano* (figura A2).

La molecola di *tempo*, Aldrich-Chemie 98%, di peso molecolare 156.25, è considerata una molecola dalla struttura rigida.

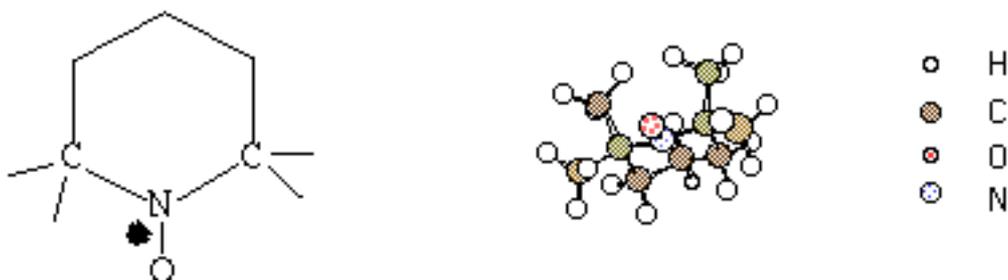


Figura A1 Struttura della molecola paramagnetica *tempo*. A sinistra formula di struttura in cui è mostrata la presenza dell'elettrone spaiato, a destra visione tridimensionale.

La riorientazione della molecola *tempo* in sistemi molecolari semplici è a simmetria sferica (A1), caratterizzata quindi da un unico tempo microscopico di riorientazione; in sistemi polimerici, tuttavia il moto rotazionale diventa anisotropico (A2) caratterizzato da una rotazione (*spinning*) attorno all'asse z, individuato come l'asse ortogonale al piano contenente il legame N-O, del sistema molecolare e da una rotazione (*tumbling*) dell'asse z stesso.

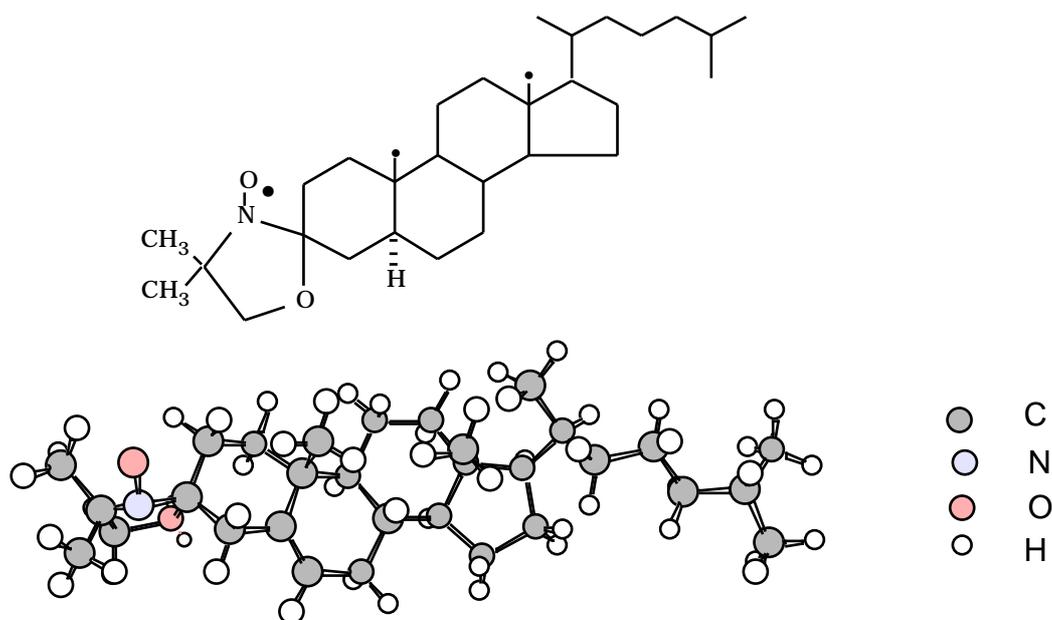


Figura A2 Struttura della molecola paramagnetica *colestano*. In alto: formula di struttura in cui è mostrata la presenza dell'elettrone spaiato, in basso visione tridimensionale.

Il calcolo delle dimensioni medie della sonda tempo assimilabile ad un disco ha fornito i valori: per il diametro $d=0.75 \text{ nm}$, per l'altezza $h =0.55 \text{ nm}$, e per il raggio della sfera equivalente $r=0.34 \text{ nm}$.

L'altra sonda paramagnetica utilizzata nel corso di questa tesi, il *colestano*, fa parte di una classe di sonde nitrossido caratterizzata da molecole lunghe e rigide.

La riorientazione della molecola *colestano* è a simmetria assiale, caratterizzata quindi da un tempo microscopico di riorientazione intorno all'asse di simmetria (*spinning*) e una rotazione dell'asse di simmetria stesso (*tumbling*), schematizzate in figura A3.

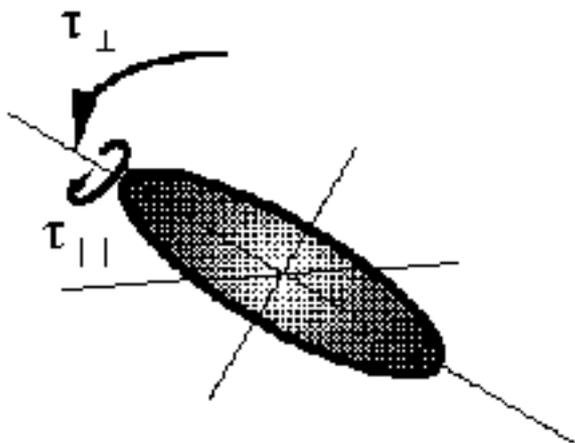


Figura A3 Rappresentazione del moto di riorientazione di *spinning* e di *tumbling*.

E' stata valutata la dimensione del cilindro che può essere assunto a schema della molecola *colestano*. Il valore dei semiassi risulta $b = 0.25 \text{ nm}$, valutato come media aritmetica, e $b_{||}$ con valore variabile $0.89; 0.93; 0.99 \text{ nm}$ in dipendenza dello stiramento della "coda".

La matrice polimerica in cui sono state disciolte le sonde *tempo* e *colestano* è il polimero a catena laterale Poly[[4-Pentiloxo-3'-methyl-4'-(6-acryloxyexyloxy)] azobenzene] (acronimo PA, figura A4) (particolari in ref. (A3)). Il polimero è atattico.

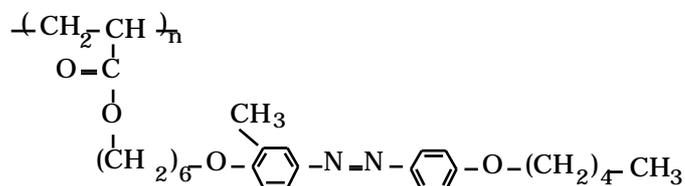


Figura A4 Poliacrilato contenente il cromoforo azobenzenico in catena laterale.

Misure di calorimetria differenziale (DSC) hanno fornito i valori delle temperature di transizione vetrosa (293 K), di fusione (353 K) e di isotropizzazione (368 K). Per le misure DSC sono stati usati campioni del peso di 6-8 mg.

La figura A5 mostra alcuni termogrammi DSC del polimero PA registrati alla velocità di scansione di 20 K/min in riscaldamento (A4).

Fenomeni di ricristallizzazione, evidenziati dalla presenza di un'endoterma di fusione, sono osservati per campioni trattati con basse velocità di quench e per storie termiche di ricottura a temperature superiori alla T_g .

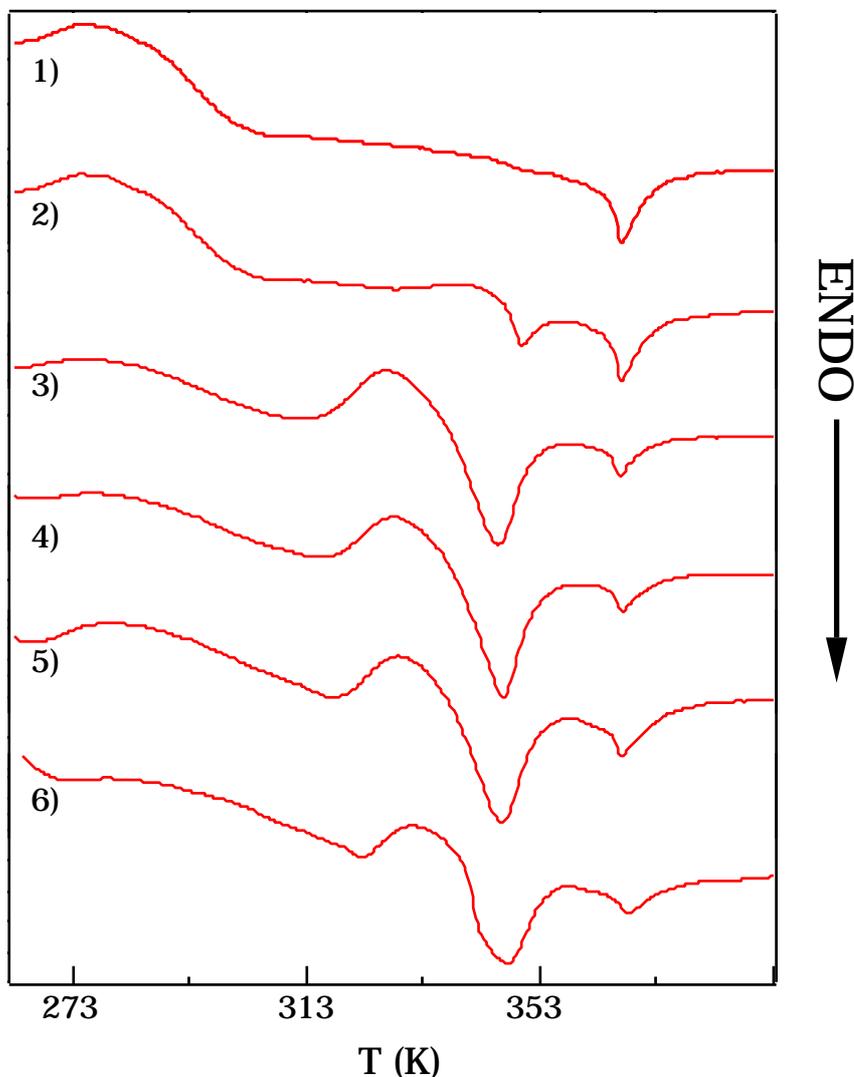


Figura A5 Curve DSC per PA in riscaldamento a 20 K/min . Campioni quenched alla velocità di: 1) 100 K/min , 2) 1 K/min . Campioni invecchiati isotermicamente a $T_g + 5\text{ K}$ per ore: 3) 72 ; 4) 120 ; 5) 168 ; 6) 240. I termogrammi non sono in scala, la rimormalizzazione è ottenuta considerando aree uguali sotto il picco di isotropizzazione (A4).

La caratterizzazione *dinamico meccanica* di PA è riportata in *Analisi dinamico-meccanica in sistemi viscoelastici*, di L. Andreozzi.

Nel testo sono anche mostrati i risultati dello studio della legge di DSE per la molecola di ortoterfenile (OTP), che è un eccellente *glass formers* ed uno dei più studiati (A5). Appartiene alla classe di liquidi costituiti da molecole isolate, legate da deboli forze di *van der Waals*. La sua struttura è presentata in figura A6.

Le temperature caratteristiche di transizione vetrosa, critica e di fusione sono 243 K , 290 K e 331 K , rispettivamente.

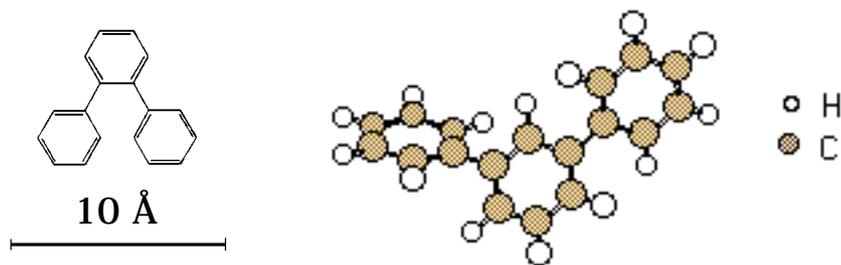


Figura A6 Molecola dell'ortoterfenile: a destra visione tridimensionale.

La Figura A7 riporta l'andamento della viscosità di taglio η in funzione della temperatura.

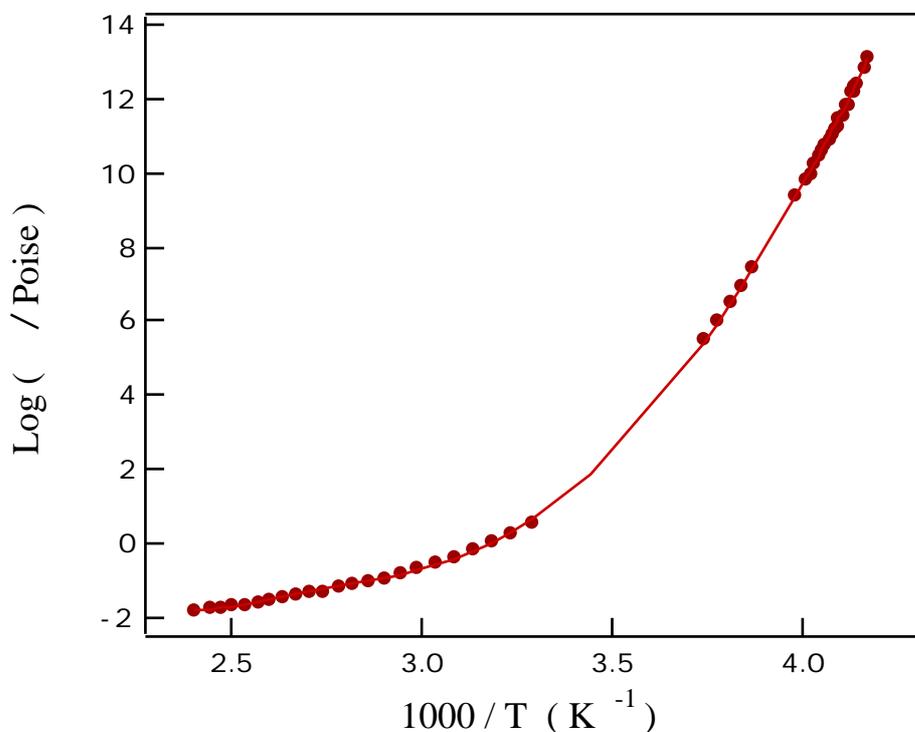


Figura A7 Andamento della viscosità in funzione della temperatura per la molecola di OTP.

Il raggio di *van der Waals* della molecola, confrontabile con quello della sonda paramagnetica *tempo*, è stato stimato $r_{OTP} = 0.37 \text{ nm}$ (A6).

I radicali paramagnetici sono stati disciolti in OTP in concentrazione variabile. La concentrazione utilizzata per misure dei tempi di correlazione riorentazionali ESR lineare è 10^{-3} mol/l e LODESr è 810^{-3} mol/l .

I campioni di PA/sonda paramagnetica sono stati preparati in concentrazione spin probe/ unità monomerica 10^{-2} .

BIBLIOGRAFIA

- (A1) L.J. Berliner ed., *Spin Labeling Theory and Applications*, vol. 1, Academic, New York (1976); *ibid.*, vol 2, Academic Press, New York (1979)
- (A2) P. Meurisse, C. Friedrich, M. Dvolaitzky, F. Laupretre, C. Noël, L. Monnerie, *Macromolecules*, **17** 72 (1984)
- (A3) A.S. Angeloni, D. Caretti, M. Laus, E. Chiellini , G. Galli, *J. Polym. Sci.*, **29** 1865 (1991)
- (A4) L. Andreozzi, M.P. Fontana, F. Francia, M. Giordano, D. Leporini, M. Rateo, *J. Non-Crystalline Solids*, **172-174** 943 (1994)
- (A5) S. Brawer, *Relaxation in Viscous Liquids and Glasses*, The American Ceramic Society, Columbus (1985)
- (A6) F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu, G. Fleischer, *Z. Phys. B*, **88** 195 (1992)